

Поступило в редакцию: ноябрь, 2010

УДК 542.915:[547.569.1:546.16]:547.539.3

ПОЛУЧЕНИЕ 1,4-ДИБРОМТЕТРАФТОРБЕНЗОЛА ИЗ 4-БРОМТЕТРАФТОРБЕНЗОЛТИОЛА И БРОМА. ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,4- ДИБРОМТЕТРАФТОРБЕНЗОЛА С KSH

П.В.Никульшин,¹ А.М.Максимов,¹ В.Е.Платонов,¹ А.И.Лотков,² Л.Л.Мейснер.²

¹Учреждение Российской академии наук Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, Россия, e-mail: platonov@nioch.nsc.ru

²Учреждение Российской академии наук Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН, г. Томск, Россия

Аннотация. Пиролизом 4-бромтетрафторбензолтиола с бромом при 400°C разработан метод получения 1,4-дибромтетрафторбензола и изучена его реакция с KSH, приводящая, главным образом, к замене атомов брома на водород.

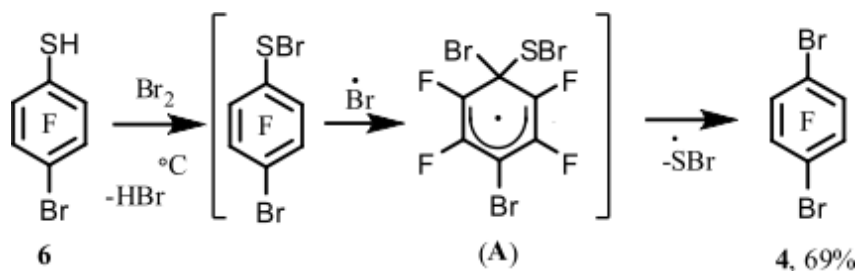
Ключевые слова. Ключевые слова: пиролиз, 1,4-дибромтетрафторбензол, KSH, галогенофильная реакция.

Бромсодержащие полифторарены являются важными продуктами для получения широкого круга полифторароматических соединений с различными функциональными группами [1,2]. Среди бромполифтораренов наиболее доступными являются бромполифторбензолы, получаемые обычно бромированием бромом соответствующих полифторбензолов в 65%-ном олеуме. Таким способом были синтезированы бромпентафторбензол (**1**) [3], изомерные дибромтетрафторбензолы [4,5,6]. Из 1,2,4-трифторбензола бромированием Br₂ в присутствии алюминия получен 1,2,4-трибромтрифторбензол (**2**) [7].

Соединение **1** и 1,2-, 1,3- (**3**), и 1,4-дибромтетрафторбензолы (**4**) могут быть использованы для получения полифторированных полифениленов [2]. Перфторированные полифенилены рекомендованы для применения в качестве смазочных материалов и защитных покрытий технологического оборудования от воздействия радиоактивного излучения, агрессивных сред [8]. Для получения полифторированных полифениленов используются пентафторфенилмагниевый бромид, синтезированный из соединения **1**, а также дибромтетрафторбензолы **3** и **4** вовлекаемые с этой целью в реакцию Ульмана [2].

Недавно нами был разработан метод введения брома в полифторарены путем замены тиольной группы атомом брома. Пиролизом пентафторбензолтиола (**5**) в присутствии брома при 500°C получено соединение **1** [9]. Другие монобромполифторарены были получены аналогичным способом. Данный подход казалось целесообразным распространить на получение полибромфтораренов. С этой целью доступный 4-бромтетрафторбензолтиол (**6**) [10] был использован для проведения реакции пиролиза в присутствии брома с целью получения соединения **4**. Перед проведением реакции тиол **6** очищался перегонкой в вакууме. Перегнанный тиол **6** (98.5%) содержал в качестве основной примеси 4-хлортetraфторбензолтиол (~1%). Наличие последнего обусловлено содержанием небольшого количества хлорпентафторбензола в соединении **1**; из этого продукта с помощью реакции с KSH [10] получают тиол **6**, содержащий данную примесь. Как оказалось, температура реакции пиролиза тиола **6** в присутствии брома может быть понижена до 400°C вместо 500°C, используемой для получения соединения **1** и других бромполифтораренов [9]. При бромировании тиола **5** при 400°C замена тиольной группы

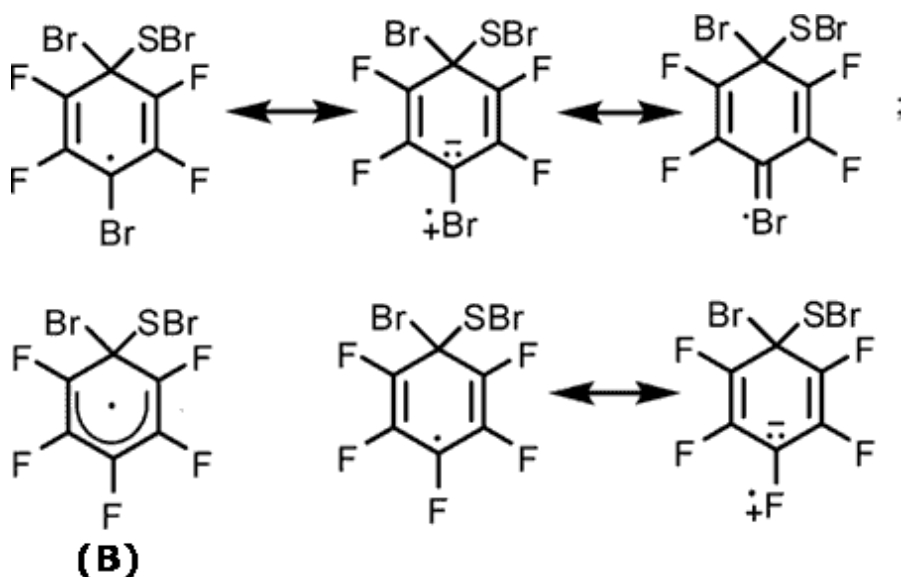
бромом происходит не полностью, приводя к смеси соединения **1** и декафтордифенилдисульфида в соотношении 4 : 1. При этом выход арена **1** достигает 42% [9]. Как оказалось, тиол **6** с бромом при 400°C дает соединение **4** с выходом 69%. Схема процесса образования соединения **4** аналогична предложенной в работе [9].



Более высокий выход соединения **4** по сравнению с выходом арена **1** при 400°C может свидетельствовать о более высокой реакционной способности тиола **6** по сравнению с тиолом **5**.

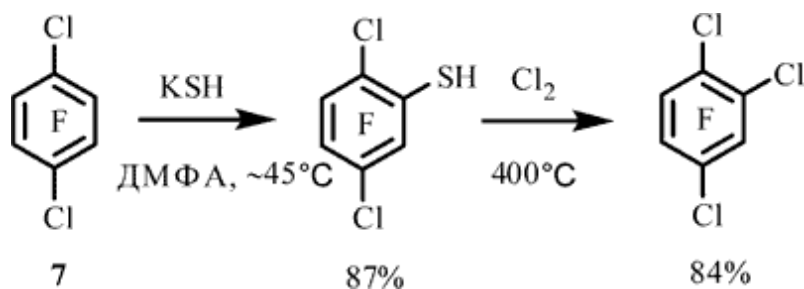
Подобный результат получен и при пиролизе эквимольной смеси тиолов **5** и **6** с недостатком брома; при этом образуется смесь аренов **1** и **4** в мольном соотношении ~1 : 1.8 согласно данным ЯМР ¹⁹F.

Большая реакционная способность тиола **6** по сравнению с тиолом **5** в близких условиях возможно объясняется большей стабильностью промежуточного радикального σ-комплекса (**A**), образованного из тиола **6**, по сравнению с σ-комплексом (**B**), образованным из тиола **5**.



Стабильность радикального σ-комплекса (**A**) возрастает видимо за счет участия атома брома в делокализации неспаренного электрона. Известно, например, что α-атомы хлора более эффективно стабилизируют радикал, чем α-атомы фтора [11].

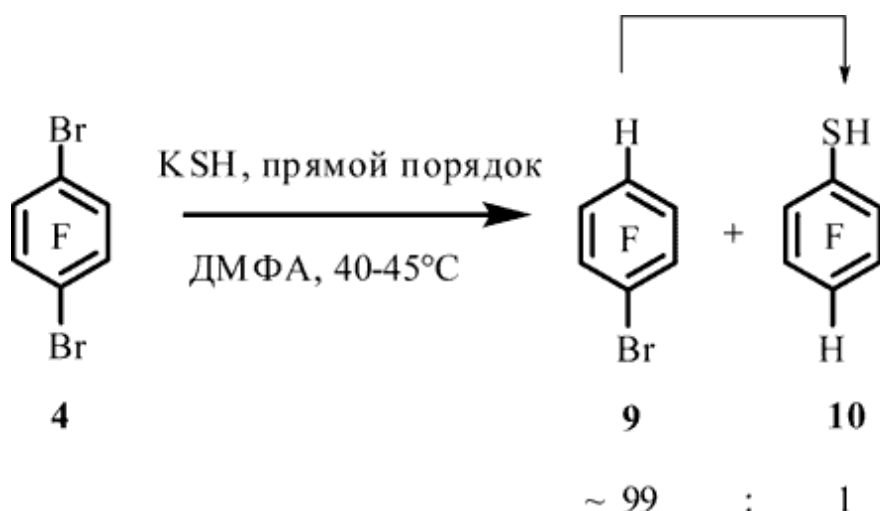
Ранее 1,4-дихлортetraфторбензол (**7**) нами был использован для получения 1,2,4-трифтортрихлорбензола путем превращения арена **7** в 2,5-дихлортрифторбензолтиол и последующим пиролизом последнего в присутствии хлора при ~400°C [12].



Нам казалось целесообразным использовать подобный подход для синтеза соединения **2** из арена **4**. Однако, реакция последнего с KSH происходит сложным путем в отличие от реакции арена **7** с KSH и дает смесь различных соединений.

Попытка введения тиольной группы в арены **4** с целью получения 2,5-дибромтрифторбензолтиола (**8**), в условиях, близких к аналогичной реакции арена **7** с KSH [12], привела к образованию преимущественно 1-бром-2,3,5,6-тетрафторбензола (**9**), наряду с очень

небольшими количествами 2,3,5,6-тетрафторбензолтиола (**10**) и следовыми количествами тиола **6** и 1,2,4,5-тетрафторбензола (**11**). При этом тиол **8**, согласно данным ЯМР ^{19}F и ^1H и хроматомасс-спектрометрии, не образуется (Табл.1,оп.1). Образование известных соединений **6**, **9**, **10** и **11** подтверждено с помощью спектров ЯМР ^{19}F и ^1H [9, 10,13], а также данными хроматомасс-спектрометрии.

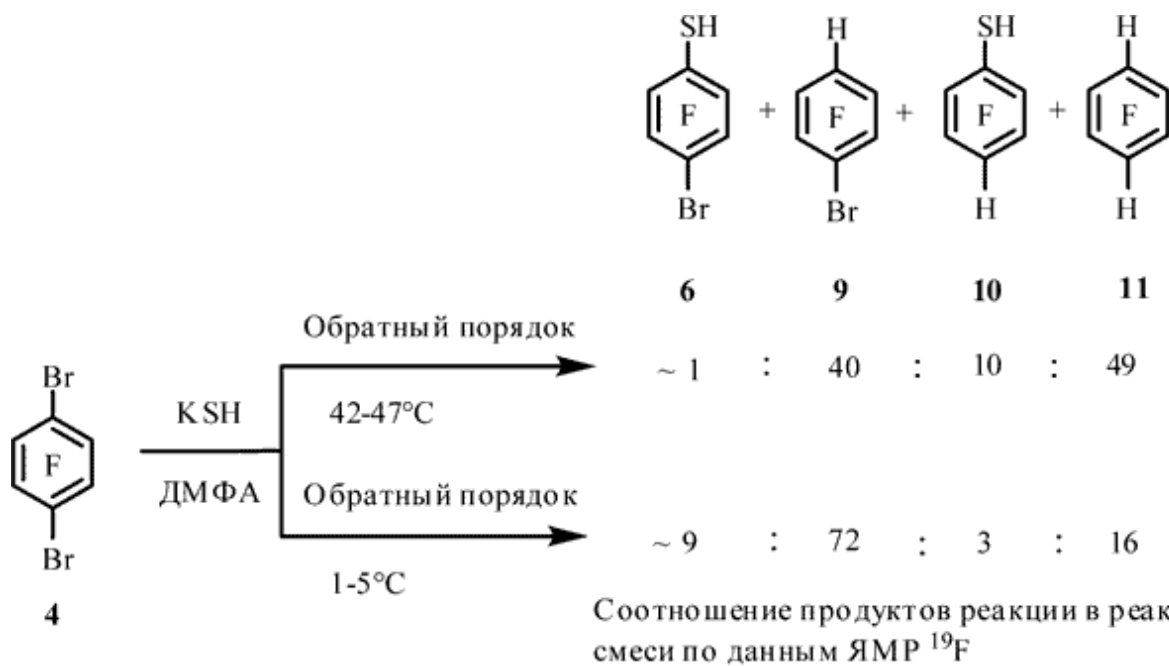


Соотношение продуктов реакции в
реакционной смеси по данным ЯМР ^{19}F

Снижение температуры реакции до 1-5°C не изменило основной результат реакции. При этом наряду с соединениями **9**, **6**, **10**, **11** по данным ЯМР ^{19}F , ^1H и хроматомасс-спектрометрии зафиксировано образование тиола **8**. Соотношение соединений **9** : **6** : **10** : **11** : **8** составляет ~78 : 13 : 3 : 2 : 4 (по данным ЯМР ^{19}F) (Табл. 1, оп. 2).

Ранее было показано, что в реакции соединения **9** с KSH получался тиол **10** [10].

При обратном порядке смешения реагентов, при 42-47°C происходит образование преимущественно соединения **11**, наряду со значительным количеством **9**; в смеси также содержится тиол **10** и незначительное количество тиола **6** (Табл. 1, оп. 3). При 1-5°C основным продуктом реакции становится соединение **9**, а содержание арена **11** снижается, наряду с возрастанием содержания тиола **6**; образование соединения **10** наблюдается в незначительных количествах (Табл. 1, оп. 4).



Можно предположить, что соединения **9** и **11** получаются как результат галогенофильной реакции [10,14, 15,16,17], а **6** и **10** – как результат нуклеофильной реакции -SH по связи C-Br соединений **4** и **9** [10, 18].

Было показано, что при проведении реакции арена **4** с KSH с добавкой азобензола в качестве ингибитора радикально-цепного процесса [19, 20], при прямом и обратном порядке смешения

реагентов при $\sim 45^\circ\text{C}$ значительного изменения соотношения продуктов не наблюдается. Для прямого порядка смешения реагентов соотношение соединений **9** : **6** : **10** : **11** составляет ~ 91 : 2 : 3 : 4 (Табл. 1, оп. 5), для обратного порядка смешения реагентов – **9** : **6** : **10** : **11** ~ 30 : 1 : 9 : 60 соответственно (по данным ЯМР ^{19}F) (Табл. 1, оп. 6), что может свидетельствовать в пользу галогенофильного механизма образования соединений **9** и **11**.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{19}F и ^1H записаны на приборе Bruker AV-300 (282.4 МГц для ^{19}F , 300 МГц для ^1H) в CCl_4 с добавкой $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. Положительные значения химических сдвигов соответствуют смещению сигнала в слабое поле от C_6F_6 и TMS, внутренние стандарты – C_6F_6 и ГМДС (0.04 м.д. от TMS). Для хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) использовали хроматограф с масс-селективным детектором HP G1801A. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Разделение веществ осуществляли с помощью 30-метровой колонки с внутренним диаметром 0.25 мм, покрытой пленкой сополимера HP-5 толщиной 0.25 мкм, газ-носитель – гелий, скорость потока 1 мл/мин, температура колонки $50\text{--}280^\circ\text{C}$, температура источника ионов 173°C . ГЖХ анализ проводили на приборе Hewlett Packard HP 5980, снабженном кварцевой капиллярной колонкой HP-5 (неподвижная фаза – диметилдифенилполисилоксан), $30\text{ м} \times 0.52\text{ мм} / 2.6\text{ мкм}$ и детектором по теплопроводности.

Идентификация соединений **8**, **9**, **10** и **11** а также **1** и **4** проводилась по спектрам ЯМР ^{19}F и ^1H реакционных смесей и с помощью ГХ-МС.

Исходный тиол **6** был получен по методике, приведенной в [10]. Очищали тиол **6** перегонкой в вакууме (7-8 мм рт. ст.) и последующей перекристаллизацией из гексана. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 26.0 м ($\text{F}^{2,6}$), 29.0 м ($\text{F}^{3,5}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.98 с (SH) [10].

1,4-Дибромтетрафторбензол (4). Реакцию пиролиза тиола **6** в присутствии брома при 400°C проводили в кварцевой трубке (реактор размерами $400 \times 20\text{ мм}$), нагреваемой в электрической трубчатой печи. Перед началом подачи систему предварительно продували аргоном. Подача брома и полифторбензолтиола **6** в реактор осуществлялась из отдельных капельных воронок в токе аргона ($\sim 3\text{ л/ч}$). 3.87 г (14.83 ммоль) тиола **6** предварительно расплавляли и подавали одновременно с 8.38 г (52.44 ммоль) Br_2 в течение 8.3 мин. Продукты бромирования собирали в приемник, охлаждаемый ледяной водой. Далее реакционную массу доводили до комнатной температуры, затем обрабатывали раствором сульфита натрия (17.21 г в 70 мл воды) для удаления брома, после этого перегоняли с паром. Твердый продукт отделяли фильтрованием и сушили над CaCl_2 . Получено 3.16 г. Содержание арена **6** по ГЖХ – 99%. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 30.6 с [21].

Пиролиз смеси тиолов 5 и 6 в присутствии недостатка брома. Реакцию пиролиза смеси тиолов **5** и **6** в присутствии брома при 400°C проводили по методике, описанной выше. Смесь тиолов **5** 0.98 г (4.90 ммоль) и **6** 1.30 г (4.98 ммоль) предварительно расплавляли и подавали одновременно с 0.91 г (5.69 ммоль) Br_2 в течение 2.8 мин. Реакционную смесь собирали и обрабатывали раствором сульфита натрия (5.10 г в 50 мл воды). Продукт отделяли от воды декантацией и сушили над CaCl_2 . Получено 2.14 г. Мольное соотношение аренов **1** и **4** составило ~ 1 : 1.8 по данным ЯМР ^{19}F . По данным ГХ-МС продукт содержит также декафтор-, бромноафтор- и дибромоктафтордифенилдисульфиды.

Взаимодействие 1,4-дибромтетрафторбензола (4) с гидросульфидом калия (типовой эксперимент)

При прямом порядке смешения реагентов соединение **4** растворяли в ДМФА и к этому раствору при перемешивании прибавляли раствор KSH в этиленгликоле (концентрация раствора составляет $\sim 4\text{--}4.2\text{ моль/л}$). При обратном порядке смешения реагентов соединение **4** растворяли в 5 мл ДМФА и добавляли к раствору KSH, разбавленному ДМФА. При смешении реагентов реакционная смесь начинала самопроизвольно разогреваться. При необходимости температуру реакционной смеси, указанную в таблице 1, поддерживают, помещая колбу в охлаждающую баню. Время смешения реагентов и происходящее при этом изменение температуры реакционной смеси указаны в графе "смешение реагентов". Далее реакционную массу перемешивали в течение времени, указанном в графе "выдержка". Затем реакционную массу выливали в смесь 15 мл концентрированной соляной кислоты и 20-25 г льда, доводили до комнатной температуры и затем перегоняли с паром. Органический слой отделяли, сушили CaCl_2 и анализировали методами ЯМР ^{19}F и ^1H , ГХ-МС и ГЖХ.

Таблица 1. Взаимодействие 1,4-дибромтетрафторбензола (4) с гидросульфидом калия

№ опыта	Взято для реакции			Время (мин)/ Температура (°C)		Выход смеси, г
	соединение 4, г (ммоль)	ДМФА, мл	KSH, мл	смешение реагентов	выдержка	
1 ¹	1.04 (3.38)	10	1.7	5.7/40-45	120/42-45	0.61
2 ¹	1.20 (3.90)	11	2.0	5.6/1-5	180/1-5	0.71
3 ²	1.45 (4.71)	5+10	2.2	5.8/42-45	135/42-47	0.74
4 ²	1.31 (4.26)	5+9	2.0	5.7/1-5	190/2-5	0.70
5 ^{1a}	1.08 (3.51)	10	1.8	5.1/42-47	130/44-47	0.65
6 ^{2a}	1.10 (3.57)	4+8	1.8	5.6/41-48	130/46-48	0.64

¹ прямой порядок смешения

² обратный порядок смешения

^a с добавкой азобензола (4 : PhN²Ph ~ 1 : 0.4)

2,5-Дибромтрифторбензолтиол (8). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: 32.7 д.д (F⁴, J_{F4-F3} 22 Гц, J_{F4-F6} 1.7 Гц), 34.1 д.д.д (F³, J_{F3-F4} 22 Гц, J_{F3-F6} 11 Гц, J_{F3-H} 1.5 Гц), 61.3 д.д.д (F⁶, J_{F6-F3} 11 Гц, J_{F6-H} 2.5 Гц, J_{F6-F4} 1.7 Гц). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4.30 д.д (SH, J_{H-F6} 2.5 Гц, J_{H-F3} 1.5 Гц). Найдено: [M]⁺ 320, 2 атома брома. Вычислено, M 320.

1-Бром-2,3,5,6-тетрафторбензол (9). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: 24.9 м (F^{3,5}), 29.2 м (F^{2,6}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 7.25 т.т (H⁴, J_{H-F3,5} 9.5 Гц, J_{H-F2,6} 7.5 Гц) [9].

2,3,5,6-Тetraфторбензолтиол (10). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: 23.5 м, 24.4 м. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.91 с (SH), 6.92 т.т (H⁴, J_{H-F3,5} 9.5 Гц, J_{H-F2,6} 7.5 Гц) [10].

1,2,4,5-Тetraфторбензол (11). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: 23.5 м. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 7.15 м [13].

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума Сибирского отделения Российской академии наук (Междисциплинарный ИП № 57).

Список литературы:

1. Синтезы фторорганических соединений / Под ред. И.Л. Кнунянца, Г.Г. Якобсона. М.: Химия, 1973. 312 с.
2. Фторполимеры / Под ред. И.Л.Кнунянца, В.А. Пономаренко. М.: Мир, 1975. 448 с.
3. Pummer W.J., Wall L.A. Reactions of pentafluorohalobenzenes // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1959. V. 63a. № 2. P. 167-169.
4. Nield E., Stephens R., Tatlow J.C. Fluorocyclohexanes. Part VI. Some hexa- and pentafluorocyclohexenes and their dehydrofluorination // J. Chem. Soc. 1960. № 10. P. 3800-3806.
5. Burdon J., King D.R., Tatlow J.C. Aromatic polyfluoro compounds—XXXIV. Nucleophilic replacement reactions of some tetrafluorohalogenobenzenes // Tetrahedron. 1966. V. 22. № 8. P. 2541-2549.
6. Hellmann M., Bilbo A.J. The preparation of two fluorinated *p*-dihalobenzenes // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 18. P. 4590-4591.

7. Якобсон Г.Г., Платонов В.Е., Ворожцов-мл. Н.Н. Ароматические фторпроизводные. XVI. Получение гексафторбензола и полифторхлорпроизводных бензола // ЖОХ. 1965. Т. 35. № 7. С. 1158-1161.
8. Рахимов А.И. Химия и технология фторорганических соединений. М.: Химия, 1986. 271 с.
9. Платонов В.Е., Максимов А.М., Дворникова К.В., Никульшин П.В. Фторорганические серосодержащие соединения. V. Сопиролиз полифторарентиолов, -гетарентиолов и их производных с хлором и бромом // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 11. С. 1681–1687.
10. Maksimov A.M., Platonov V.E. Reactions of some polyfluoroaromatic compounds with potassium hydrosulfide // Fluorine Notes: сетевой журн.1999. N. 4 .URL: [/contents/history/1999/4_1999/letters/index.html](#) (дата обращения: 08.11.2010).
11. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977. 606 с.
12. Платонов В.Е., Максимов А.М., Никульшин П.В. Синтезы 1,2,4-трихлортрифторбензола, 2,4,5-трихлор-3,6-дифторфенола и –тиофенола - базовых соединений для создания новых фторсодержащих пестицидов // II конференция «Фундаментальная наука в интересах развития химической и химико-фармацевтической промышленности», Пермь (Россия). 2004. Тезисы докладов, С. 209.
13. Gierczyk B., Wojciechowski G., Brzezinski B., Grech E., Schroeder G. Study of the decarboxylation mechanism of fluorobenzoic acids by strong N-bases // J. Phys. Org. Chem. 2001. V. 14. № 10 P. 691-696.
14. Bolton R., Sandall J.P.B. Proto-debromination of some polybromopolyfluorobenzenes // J. Fluor. Chem. 1976. V. 7. № 5. P. 540-542.
15. Bolton R., Sandall J.P.B. Nucleophilic displacement in polyhalogenaromatic compounds. Part 2. Kinetics of halogen displacement from bromopolyfluoroaromatic compounds // J. Chem. Soc., PT II. 1976. № 13. P. 1545-1548.
16. Montanari S., Paradisi C., Scorrano G. Thiol anions in nucleophilic aromatic substitution reactions with activated aryl halides. Attack on carbon vs attack on halogen // J. Org. Chem. 1993. V. 58. № 21. P. 5628-5631.
17. Zefirov N.S., Makhon'kov D.J. X-Phylic reactions // Chem. Rev. 1982. V. 82. № 6. P. 615-624.
18. Christopher J.A., Brophy L., Lynn S.M., Miller D.D., Sloan L.A., Sandford G. Synthetic utility of 4-bromo-2,3,5,6-tetrafluoropyridine // J. Fluor. Chem. 2008. V. 129. № 5. P. 447-454.
19. Zoltewicz J.A., Oestreich T.M. Heteroaromatic nucleophilic substitution. Inducing a change from an ionic to a radical-chain mechanism with methoxide ion // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 20. P. 6863-6864.
20. Swartz J.E., Bunnett J.F. Reactions of halotoluenes with potassium diphenylphosphide. Evidence for a thermally induced aromatic SRN1 reaction // J. Org. Chem. 1979. V. 44. № 3. P. 340-346.
21. Geramita K., Tao Y., Segalman R.A., Tilley T.D. Synthesis and characterization of fluorinated heterofluorene-containing donor–acceptor systems //J. Org. Chem. 2010. V. 75. № 6. P. 1871-1887.

Материал рекомендован к публикации членом редколлегии В.Е. Платоновым