



ка к температурам кипения сульфенилхлорида (V) и сульфенамида (II), что затрудняет очистку последнего. Более удобным является метод синтеза сульфенамида (II), заключающийся в непосредственном фторировании 1,1-дихлорсульфенамида (VI) [7], которое протекает при действии  $SbF_3$  в ацетонитриле. Это первый пример фторирования  $\alpha$ -хлорсульфенамидов.

Следует отметить также, что попытка синтеза сульфенимида (I) непосредственным фторированием соответствующего *S*-Cl-сульфинимида трехфтористой сурьмой в условиях, аналогичных условиям получения сульфенамида (II), приводит к образованию сложной смеси продуктов. Анализ этой смеси методом спектроскопии ЯМР  $^{19}F$  показал, что соединение (I) при этом не образуется.

*S*-F-Сульфенимид (I) — термически стабильная желтая жидкость, перегоняющаяся в вакууме. В спектрах ЯМР  $^1H$ ,  $^{19}F$ ,  $^{13}C$  этого соединения присутствует только один набор сигналов соответствующих ядер (см. экспериментальную часть). Это позволяет предположить, что, как и в случае *S*-Cl-сульфинимидов, картина спектров ПМР которых не изменяется при охлаждении до  $-70^\circ C$  [8], соединение (I) существует в виде только одного из двух возможных геометрических изомеров.

Ранее мы показали [3], что *N*-трет-бутил-*S*-октафторбутил-*S*-хлорсульфинимид вступает при комнатной температуре в реакции [2+3]-циклоприсоединения с олефинами и [1+3]-циклоприсоединения с дихлоридом германия. В отличие от этого, сульфенимид (I) не реагирует со стирилом, норборненом и  $GeCl_2 \cdot$  диоксан даже при многочасовом нагревании. Мы попытались выяснить причину столь значительного различия в химическом поведении *S*-F- и *S*-Cl-сульфинимидов, изучив электронное строение модельных *N*-трет-бутил-*S*-пентафторэтил-*S*-фтор(хлор)сульфинимидов (VIIa, б) методом квантовой химии (*ab initio* расчеты с полной оптимизацией геометрии в базе  $6-31 G^*$ ).

Геометрические параметры, заряды на атомах, энергии и структура МО соединений (VIIa, б) приведены в таблице. Из результатов расчетов следует, что некоторое отличие имеют структуры граничных МО указанных соединений (см. таблицу) и особенно энергии НСМО. Энергия НСМО соединения (VIIa) выше, чем соединения (VIIб). Возможно, именно это обстоятельство и может служить объяснением низкой реакционной способности *S*-F-сульфинимида (I) в реакциях циклоприсоединения. Однако следует обратить внимание и на то, что замена атома хлора фтором вызывает существенное изменение заряда на атоме углерода триады  $C=S=N$ .

Согласно теории возмущения молекулярных орбиталей [9], которая успешно используется для предсказания реакционной способности молекул, изменение полной энергии при частичном образовании связи между реагирующими молекулами описывается через электростатическую и ковалентную составляющие. Мы предполагаем, что ковалентная составляющая для соединений (VIIa, б) будет приблизительно одинаковой, так как структуры их ВЗМО и НСМО отличаются незначительно. Это значит, что отличие в реакционной способности соединений (VIIa, б) может быть объяснено исходя из рассмотрения электростатической составляющей. Для нашего случая это может быть связано с различием в зарядовом распределении на атоме углерода триады  $C=S=N$ .

### Экспериментальная часть

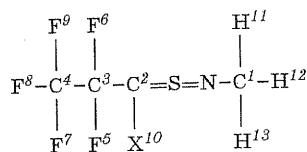
Спектры ЯМР  $^1H$ ,  $^{19}F$  и  $^{13}C$  получены на спектрометре Varian VXR-300, рабочие частоты 300.0, 282.2 и 75.4 МГц соответственно. Внутренние стандарты — тетраметилсилан и трихлорфторметан.

Бензил-1,2,2,3,3,4,4,5,5-нонафтор-1-хлорпентилсульфид (IV). Суспензию, содержащую 0.05 моль сульфида (III) и 0.15 моль  $SbF_3$  в 150 мл  $CH_3CN$ , кипятили в течение 1 ч. После охлаждения осадок отфильтровывали, маточный раствор упаривали, к остатку добавляли 100 мл  $CH_2Cl_2$  и органическую фазу промывали 50 мл 10%-ной  $HCl$  и  $H_2O$  ( $2 \times 50$  мл). После осушки  $Na_2SO_4$  и выпаривания растворителя остаток фракционировали в вакууме. Бесцветная жидкость. Выход 56%, т. кип.  $73-75^\circ C$  (0.03 мм рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.,  $C_6D_6$ ): 6.99 м (5H,  $C_6H_5$ ), 5.24 т.т (1H,  $CHF_2$ ,  $^2J_{HF}$  51.8,  $^3J_{HF}$  5.4 Гц), 3.85 с (2H,  $CH_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $\delta_F$ , м.д.,  $C_6D_6$ ):  $-92.32$  м (1F,  $CClF$ ),  $-113.39$  м (2F,  $CF_2$ ),  $-119.91$  м (2F,  $CF_2$ ),  $-129.42$  м (2F,  $CF_2$ ),  $-136.61$  д.м (2F,  $HCF_2$ ,  $^2J_{HF}$  51.8 Гц). Найдено, %: Cl 8.96; S 8.38.  $C_{12}H_8ClF_9S$ . Вычислено, %: Cl 9.07; S 8.21.

1,2,2,3,3,4,4,5,5-Нонафтор-1-хлорпентилсульфенилхлорид (V) получили хлорированием сульфида (IV) по методу [10]. Светло-желтая жидкость, содержащая, по данным спектра ПМР, 25% хлористого бензила. Выход 35%, т. кип.  $44-46^\circ C$  (0.09 мм рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.,  $CD_3COCD_3$ ): 6.39 т.т ( $HCF_2$ ,  $^2J_{HF}$  51.1,  $^3J_{HF}$  5.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $\delta_F$ , м.д.,  $CD_3COCD_3$ ):  $-106.82$  м (1F,  $CClF$ ),  $-113.42$  AB (2F,  $CF_2CFCl$ ,  $J_{AB}$  277.0 Гц),  $-120.72$  AB (2F,  $CF_2CF_2CFCl$ ,  $J_{AB}$  297.0 Гц),  $-129.64$  м (2F,  $CF_2CF_2H$ ,  $-137.91$  д.м (2F,  $CF_2H$ ,  $^2J_{FH}$  51.1 Гц).

Таблица

Геометрические параметры, заряды на атомах, энергии граничных МО и структура граничных МО модельных соединений (VIIa, б), X = F (а), Cl (б)



VIIa, б

l, Å			Угол, град.			Заряды на атомах, q, e		
Связь	X = F	X = Cl	Угол	X = F	X = Cl	Атом	X = F	X = Cl
C <sup>1</sup> -N	1.4559	1.4558	C <sup>1</sup> NS	116.023	116.665	C <sup>1</sup>	-0.311	-0.313
S-N	1.5233	1.5168	C <sup>2</sup> SN	111.198	111.973	N	-0.677	-0.648
C <sup>2</sup> -S	1.6017	1.6113	C <sup>3</sup> C <sup>2</sup> S	126.924	123.244	S	0.691	0.776
C <sup>3</sup> -C <sup>2</sup>	1.4969	1.5030	F <sup>6</sup> C <sup>3</sup> C <sup>2</sup>	109.206	110.011	C <sup>2</sup>	0.089	-0.514
F <sup>6</sup> -C <sup>3</sup>	1.3358	1.3364	F <sup>5</sup> C <sup>3</sup> C <sup>2</sup>	109.206	110.011	C <sup>3</sup>	0.722	0.790
F <sup>6</sup> -C <sup>3</sup>	1.3358	1.3364	C <sup>4</sup> C <sup>3</sup> C <sup>2</sup>	117.585	117.712	C <sup>4</sup>	1.056	1.055
C <sup>4</sup> -C <sup>3</sup>	1.5312	1.5346	F <sup>7</sup> C <sup>4</sup> C <sup>3</sup>	109.258	109.136	X <sup>10</sup>	-0.326	0.086
F <sup>7</sup> -C <sup>4</sup>	1.3133	1.3138	F <sup>8</sup> C <sup>4</sup> C <sup>3</sup>	110.770	110.996	F <sup>5</sup>	-0.369	-0.369
F <sup>8</sup> -C <sup>4</sup>	1.3133	1.3138	F <sup>9</sup> C <sup>4</sup> C <sup>3</sup>	110.770	110.996	F <sup>6</sup>	-0.369	-0.369
F <sup>9</sup> -C <sup>4</sup>	1.3133	1.3138	H <sup>11</sup> C <sup>1</sup> N	114.709	114.603	F <sup>7</sup>	-0.344	-0.346
X <sup>10</sup> -C <sup>2</sup>	1.3199	1.7141	H <sup>12</sup> C <sup>1</sup> N	108.898	108.619	F <sup>8</sup>	-0.345	-0.347
H <sup>11</sup> -C <sup>1</sup>	1.0856	1.0849	H <sup>13</sup> C <sup>1</sup> N	108.898	108.619	F <sup>9</sup>	-0.345	-0.347
H <sup>12</sup> -C <sup>1</sup>	1.0856	1.0849	X <sup>10</sup> C <sup>2</sup> S	121.551	121.992	H <sup>11</sup>	0.148	0.147
H <sup>13</sup> -C <sup>1</sup>	1.0856	1.0849				H <sup>12</sup>	0.190	0.191
						H <sup>13</sup>	0.190	0.191

Продолжение таблицы

Атом	Энергии граничных МО и их структура <sup>a</sup>			
	X = F		X = Cl	
	ВЗМО: -8.900 эВ		-8.950 эВ	
N	2p <sub>z<sub>i</sub></sub> <sup>б</sup>	0.398	2p <sub>z<sub>i</sub></sub>	-0.362
	2p <sub>z<sub>o</sub></sub>	0.413	2p <sub>z<sub>o</sub></sub>	-0.375
C	2p <sub>z<sub>i</sub></sub>	-0.375	2p <sub>z<sub>i</sub></sub>	0.364
	2p <sub>z<sub>o</sub></sub>	-0.344	2p <sub>z<sub>o</sub></sub>	0.386
X	2p <sub>z<sub>i</sub></sub>	0.167	3p <sub>z<sub>i</sub></sub>	-0.283
	2p <sub>z<sub>o</sub></sub>	0.179	3p <sub>z<sub>o</sub></sub>	-0.237
	НСМО: 1.316 эВ		1.055 эВ	
N	2p <sub>z<sub>i</sub></sub>	-0.296	2p <sub>z<sub>i</sub></sub>	-0.315
	2p <sub>z<sub>o</sub></sub>	-0.417	2p <sub>z<sub>o</sub></sub>	-0.443
S	3p <sub>z<sub>i</sub></sub>	0.462	3p <sub>z<sub>i</sub></sub>	0.473
	3p <sub>z<sub>o</sub></sub>	0.550	3p <sub>z<sub>o</sub></sub>	0.560
C	2p <sub>z<sub>i</sub></sub>	-0.363	2p <sub>z<sub>i</sub></sub>	-0.325
	2p <sub>z<sub>o</sub></sub>	-0.458	2p <sub>z<sub>o</sub></sub>	-0.478
X	2p <sub>z<sub>i</sub></sub>	0.132	3p <sub>z<sub>i</sub></sub>	0.138
	2p <sub>z<sub>o</sub></sub>	0.151	3p <sub>z<sub>o</sub></sub>	0.148

Примечание. <sup>a</sup> Приведены только вклады, превышающие 0.1. <sup>б</sup> Символами *i* и *o* обозначены внутренние и внешние части АО соответственно.

***N*-трет-Бутил-1,2,2,3,3,4,4,5,5-нонафтор-1-хлорпентилсульфенамид (II).** а. Суспензию, содержащую 0.017 моль сульфенамида (VI) и 0.052 моль  $\text{SbF}_3$  в 50 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ , кипятили в течение 1 ч, растворитель упаривали и остаток обрабатывали 50 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали в вакууме (10—20 мм рт.ст.), остаток фракционировали в вакууме. Выход сульфенамида 55%. Желтая жидкость, т.кип. 52—54°C (0.06 мм рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 6.31 т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.0,  $^3J_{\text{HF}}$  5.4 Гц), 3.95 уш.с (1H, NH), 1.21 с (9H, 3 $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.д.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): -106.19 уш.с (1F,  $\text{CFCl}$ ), -115.28 АВ (2F,  $\text{CF}_2\text{CFCl}$ ,  $J_{\text{AB}}$  284.8 Гц), -121.91 АВ (2F,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFCl}$ ,  $J_{\text{AB}}$  297.0 Гц), -131.00 м (2F,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ), -138.30 д.м (2F,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52.0 Гц). Найдено, %: С 29.00; Н 2.94; Cl 9.43; N 3.67.  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClF}_9\text{NS}$ . Вычислено, %: С 29.80; Н 2.98; Cl 9.54; N 3.77.

б. К раствору 0.04 моль сульфенилхлорида (V) в 150 мл эфира прибавляли по каплям раствор 0.08 моль трет-бутиламина. Смесь перемешивали 1 ч, осадок отфильтровывали, эфир выпаривали и остаток фракционировали. Выход сульфенамида (II) 30%.

***N*-трет-Бутил-*C*-октафторбутил-*C*-фторсульфинимид (I).** К раствору 0.01 моль сульфенамида (II) в 25 мл эфира прибавляли по каплям при перемешивании и комнатной температуре раствор 0.01 моль гексаметилдисилиламида лития в 40 мл эфира. Суспензию перемешивали 4 ч, осадок отфильтровывали, эфир удаляли и остаток фракционировали в вакууме. Оранжевая жидкость. Выход 62%, т.кип. 32—34°C (0.06 мм рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 6.04 т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.0,  $^3J_{\text{HF}}$  5.2 Гц), 1.43 с (9H, 3 $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ ,

м.д.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): -115.78 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -124.27 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -130.07 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -133.74 м (1F,  $\text{CF}=\text{}$ ), -137.78 д.м (2F,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta_{\text{C}}$ , м.д.,  $\text{CDCl}_3$ ): 143.79 д.м ( $\text{CF}=\text{}$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  273.1 Гц), 115—105 м ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ ), 107.68 т.т ( $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  255.0,  $^3J_{\text{CF}}$  31.7 Гц), 60.71 с [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 30.37 с ( $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: С 33.46; Н 3.11; N 4.20; S 9.32.  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_9\text{NS}$ . Вычислено, %: С 32.24; Н 3.01; N 4.18; S 9.56.

## Список литературы

- [1] Motoki S., Saito T. // Sulfur Reports. 1984. Vol. 4. N 1. P. 33-36.
- [2] Марковский Л.Н., Тимошенко В.М., Шермолович Ю.Г. // ЖОрХ. 1995. Т. 31. Вып. 2. С. 161-178.
- [3] Ahlemann J.-T., Roesky H.W., Markovski L.N., Timoshenko V.M., Shermolovich Yu.G. // Heteroatom. Chem. 1995. Vol. 6. N 1. P. 9-13.
- [4] May A., Roesky H.W., Stalke D., Pauer F., Sheldrick G.M. // Chem. Ber. 1990. Bd 123. N 7. S. 1475-1478.
- [5] Gradel J., Sundermeyer W. // Chem. Ber. 1992. Bd 125. N 10. S. 1889-1894.
- [6] Jouen C., Lashe M., Pommelet J.C. // Tetrahedron Lett. 1966. Vol. 37. N 14. P. 2413-2416.
- [7] Шермолович Ю.Г., Тимошенко В.М., Роженко А.Б., Марковский Л.Н. // ЖОрХ. 1992. Т. 28. Вып. 2. С. 427-428.
- [8] Тимошенко В.М. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев, 1995. 16 с.
- [9] Реакционная способность и пути реакций / Под ред. Г.Клопмана. М.: Мир, 1977. Гл. 4.
- [10] Марковский Л.Н., Слюсаренко Е.И., Тимошенко В.М., Каминская Е.И., Кириленко А.Г., Шермолович Ю.Г. // ЖОрХ. 1992. Т. 28. Вып. 1. С. 14-22.