

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

На правах рукопису

ЛИСТВАН ВІТАЛІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 547.279.1 + 547.412

СИНТЕЗ ФЛУОРОВІСНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК СІРКИ НА ОСНОВІ  
1,1-ДИГІДРОПОЛІФЛУОРАЛКІЛСУЛЬФІДІВ

02.00.03 – органічна хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Науковий керівник –  
Шермолівч Юрій Григорович,  
доктор хім. наук

Київ – 1998

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ I. СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ МОНО- ТА ПОЛІФЛУОРАЛКІЛСУЛЬФІДІВ (Літературний огляд).....	6
I.1. Методи синтезу моно- і поліфлуоралкілсульфідів.....	6
I.1.1. Флуорування алкілсульфідів, алкілсульфоксидів та α-галогеналкілсульфідів.....	7
I.1.2. Синтез поліфлуоралкілсульфідів з використанням фторвмісних органічних напівпродуктів.....	15
I.2. Фізичні властивості флуороалкілсульфідів.....	38
I.3. Хімічні властивості моно- та поліфлуоралкілсульфідів.....	39
I.3.1. Окислення поліфлуоралкілсульфідів.....	39
I.3.2. Реакції без зміни валентного стану сірки.....	47
РОЗДІЛ II. 1,1-ДИГІДРОПОЛІФЛУОРАЛКІЛСУЛЬФІДИ, -СУЛЬФОКСИДИ, -СУЛЬФОНИ ТА РЕАКЦІЇ ЇХНЬОГО ДЕГІДРОФЛУОРУВАННЯ.....	52
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	92
РОЗДІЛ III. СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 2-ОКСОДИФЛУОРОДИТІОПІРОВИНОГРАДНОЇ КИСЛОТИ.....	112
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	120
РОЗДІЛ IV. N-трет.-БУТИЛ-С-1,1,2,2,3,3,4,4-ОКТАФЛУОРОБУТИЛ-С- -ФЛУОРО-СУЛЬФІНІМІД.....	125
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	136
ВИСНОВКИ.....	139
ЛІТЕРАТУРА.....	141

## ВСТУП

Успіхи в застосуванні флуоровмісних органічних сполук у різних галузях людської діяльності, досягнуті за останнє десятиліття, пов'язані, передусім, з розвитком нових методів синтезу і нових реагентів, що дозволяють селективно вводити у молекулу атоми флуору. Поруч із цим розвивається також інший напрям, що полягає у використанні простих флуоровмісних органічних сполук як вихідних речовин для синтезу складніших органічних молекул.

Поліфлуоровмісні кисневі сполуки – спирти [1], альдегіди [2], кетони [3], кислоти [4] – посіли гідне місце в арсеналі хіміків, що займаються флуорорганічним синтезом. Значно менше використовуються в органічному синтезі поліфлуоровмісні похідні сірки, за винятком хіба що лише похідних перфлуоралкансульфенових [5] та сульфокислот [6].

Окрім того, характерною особливістю сіркоорганічних сполук, у тому числі й флуоровмісних, що принципово відрізняє їх від кисневих аналогів, є існування похідних не лише з двохвалентною, а й з чотирьох- та шестивалентною сіркою. Ця обставина істотно розширює синтетичні можливості.

**Актуальність теми.** Серед флуоровмісних органічних сполук сірки, що активно вивчались на протязі останніх років, значна увага приділялась дослідженню поліфлуорованих сульфідів та їхніх похідних. Деякі з цих речовин проявляють високу біологічну активність, зокрема є активними інгібіторами цілого ряду ферментів і можуть застосовуватись як пестициди. На відміну від перфлуоралкілсульфідів,  $\alpha$ -гідрота  $\alpha, \alpha$ -дигідрополіфлуоралкілсульфіди досліджені мало, зокрема недостатньо вивчені їхні реакції, що зачіпають поліфлуоралкільний ланцюг. Разом з тим, синтетичні можливості, що впливають з наявністю у молекулах цих сполук сусідніх груп  $\text{CH}_2$  і  $\text{CF}_2$ , а також атома сірки, здатного переходити у інший валентний стан, роблять їхнє вив-

чення важливим і актуальним. Використання цих властивостей 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфідів для синтезу на їхній основі представників інших реакційноздатних класів флуорорганічних сполук стало предметом досліджень даної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота є частиною науково-дослідної роботи "Хімія тіокарбонільних сполук та їх похідних з атомами 4- і 6-валентної сірки" (N Держреєстрації 0193 U 018738), що виконується в Інституті органічної хімії НАН України.

**Метою роботи** була розробка методів синтезу реакційноздатних флуорорганічних сполук різних класів, цікавих як біологічно активні речовини чи їхні попередники, на основі 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфідів та їхніх похідних – сульфоксидів і сульфонів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** В результаті проведеної роботи:

Запропоновані для використання у синтетичній практиці нові ефективні синтони – 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфіди.

Вперше показана принципова можливість отримання оптично активних 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфоксидів шляхом окислення 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфідів хіральною окислюючою реагентом Шарплеса.

Встановлено, що дегідрофлуорування 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфідів (сульфоксидів, сульфонів) під дією однієї молекули органічної основи протікає високостереоселективно і призводить до утворення відповідних транс- поліфлуоралкілвінілсульфідів (сульфоксидів, сульфонів), або продуктів їхніх подальших перетворень.

Реакцією 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфідів з надлишком лугу одержано невідомі раніше 1-алкілтіо-2-поліфлуоралкілацетилени.

Показано, що реакції поліфлуоралкілвінілсульфідів (сульфоксидів, сульфонів) з аміаком, амінами та фенолом призводять до утворення флуоросірковмісних етерів, імінів та енамінів. Останні, в свою чергу, виявились зручними вихідними для синтезу флуоровмісних



$\beta$ -кетосульфідів, -сульфоксидів, -сульфонів.

Синтезовано пропіловий естер дифлуородитіопіровиноградної кислоти – перший представник невідомих раніше похідних аліфатичних фторвмісних  $\alpha$ -оксотіонкарбонових кислот. На прикладі реакції з диметилбутадієном показана його активність як дієнофіла у реакціях [2+4]-циклоприєднання.

Одержано перший представник сульфінімідів нового типу, що містить атом фтору при ілідному атомі вуглецю – С-октафлуоробутил-С-флуоросульфінімід. На підставі квантово-хімічних розрахунків зроблена спроба пояснення відмінності хімічних властивостей одержаного С-Ф- сульфініміда від його С-Сl- аналога.

**Практичне значення одержаних результатів.** Показано перспективність використання 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфідів як вихідних сполук для синтезу флуорорганічних речовин інших класів; розроблено відповідні методики.

**Особистий внесок здобувача.** Автор дисертації особисто здійснив синтез 60 нових сполук, провів аналіз спектральних досліджень та встановлення будови синтезованих речовин. Автор особисто вивчив можливості використання 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфідів для синтезу нових типів флуоросірковмісних алкенів, алкінів, енамінів, кетонів. Автор щиро вдячний к.х.н. Е.Б.Русанову (ІОХ НАН України) за рентгеноструктурні дослідження та к.х.н. М.М.Ільченку (ІКХХВ НАН України) за квантовохімічні розрахунки.

Автор щиро вдячний к.х.н. В.М.Тимошенку за цінні рекомендації стосовно виконання експериментальної частини та плідні дискусії при обговоренні результатів.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати досліджень доповідались на XII науковій конференції з біоорганічної та нафтохімії (ІБОНХ НАН України, 11 березня 1997 р.).

**Публікації.** За матеріалами роботи надруковано 3 статті.

## СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ МОНО- ТА ПОЛІФЛУОРАЛКІЛСУЛЬФІДІВ

(Літературний огляд)

$\beta$ -Галогеналкілсульфіди і особливо  $\alpha$ -галогеналкілсульфіди знайшли застосування в органічному синтезі і вивчаються досить інтенсивно. Передусім це стосується, безумовно, хлорсульфідів [7]. Флуоралкілсульфіди досліджені значно менше. Проте роботи, що з'явилися в останні 10-15 років свідчать про великий синтетичний потенціал флуоралкілсульфідів.

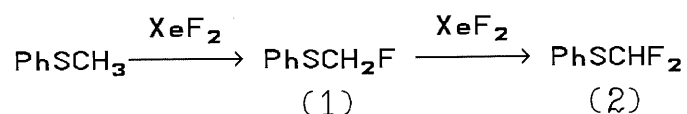
Огляд присвячено флуоровмісним моно- і поліфлуоралкілсульфідам - сполукам типу  $R_f-S-R$ , де замісник  $R$  - будь-який алкільний, арильний радикал або  $R_f$ ;  $R_f$  - поліфлуоралкільна група, до складу якої входить один або декілька атомів флуору, зв'язаних з  $\alpha$ - і/або  $\beta$ -атомами вуглецю. Сполуки з поліфлуоралкільними радикалами, в яких атоми флуору розташовані біля більш віддалених від сірки атомів вуглецю у даному огляді не аналізувалися.

### 1. Методи синтезу моно- і поліфлуоралкілсульфідів.

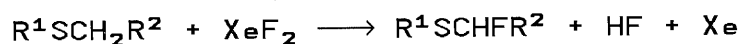
Методи синтезу можна розділити на 2 групи: 1) методи, в основі яких лежать реакції введення одного або декількох атомів флуору в молекулу алкілсульфіду та 2) методи синтезу сульфідів з використанням флуоровмісних реагентів, що дозволяють вводити у склад молекули готовий поліфлуоралкільний фрагмент.

1.1. Флуорування алкілсульфідів, алкілсульфоксидів та  $\alpha$ -галогеналкілсульфідів.

Флуорометилфенілсульфід (1) одержано при флуоруванні метилфенілсульфіда флуоридом ксенону [8]. Реакція відбувається у розчині  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при кімнатній температурі у присутності безводного флуороводню. Подальше флуорування призводить до утворення дифлуорометилфенілсульфіду (2):

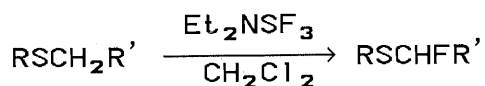


Той самий флуоруючий агент було застосовано також для одержання інших флуоросулфідів [9,10].



де  $\text{R}^1=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2=\text{H}$  ( $t^\circ=-20^\circ\text{C}$ ; 10 хв);  $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2=\text{CH}_3$  ( $-5^\circ\text{C}$ ; 3 хв)  
 $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$  ( $0^\circ\text{C}$ ; 5 хв)

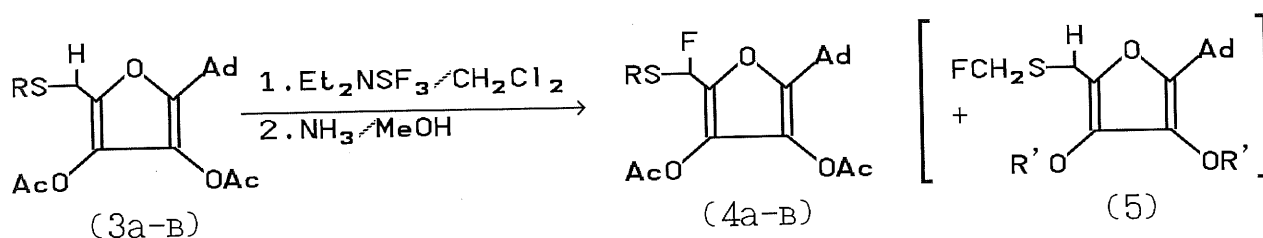
М. Дж. Робін і С. Ф. Внук продемонстрували можливість використання (діетиламіно)трифлуориду сірки для безпосереднього флуорування сульфідів [11]:



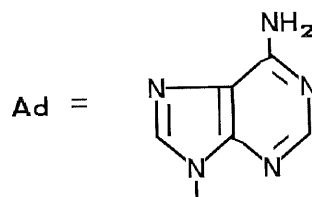
де  $\text{R}'=\text{H}$ ,  $\text{R}=4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{PhCH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$   
 $\text{R}'=[\text{CH}_2]_2\text{CO}_2\text{Et}$ ,  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}'=[\text{CH}_2]_6\text{CH}_3$ ,  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$

Обробка 2',3'-ді-0-ацетил-5'-S-феніл-5'-тіoadенозину (3a) і

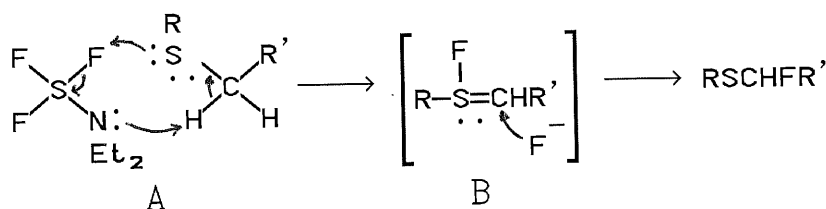
2',3'-ді-О-ацетил-5'-S-(4-метоксифеніл)-5'-тіоаденозину (3б) (дії етиламіно)трифлуоридом сірки або його сумішшю з трихлоридом стибію призводить до утворення їхніх 5'-флуоро- похідних (4а,б). 2',3'-ді-О-ацетил-5'-S-метил-5'-тіоаденозин (3в) в аналогічних умовах дає суміш 2',3'-ді-О-ацетил-5'-флуоро-5'-(метилтіо)аденозину (4в) і 2',3'-ді-О-ацетил-5'-S-(флуорометил)-5'-тіоаденозину (5) ( $\approx 2.2:1$ ; 60%):



де  $R = \text{C}_6\text{H}_5$  (а),  $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$  (б),  $\text{CH}_3$  (в)

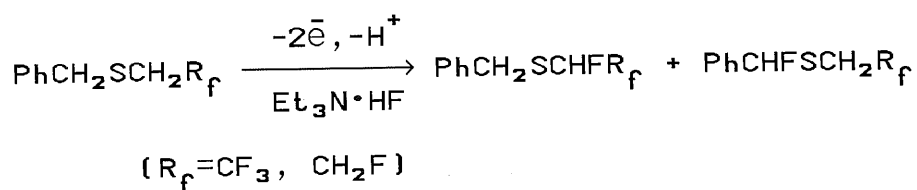
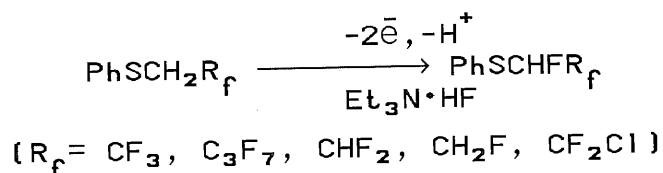


Флуорування сульфідів, очевидно, проходить через утворення шестичленного перехідного стану А з переходом флуору від  $\text{Et}_2\text{NSF}_3$  до атома сірки тіоетеру і відщеплення  $\alpha$ -протону. Нуклеофільна атака утвореного інтермедіату В зовнішнім флуорид-аніоном завершує перетворення у відповідний сульфід [11]:

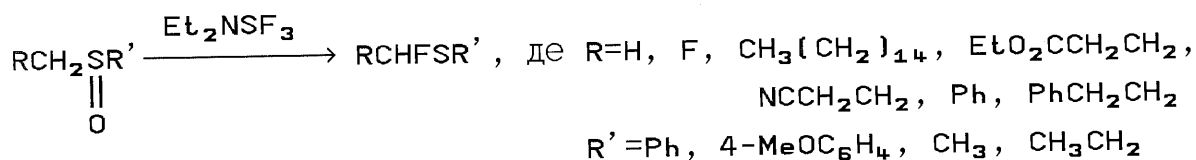


Ще один метод флуорування полягає на електрохімічному окисленні сульфідів. У цьому випадку, якщо реакція відбувається у присутності

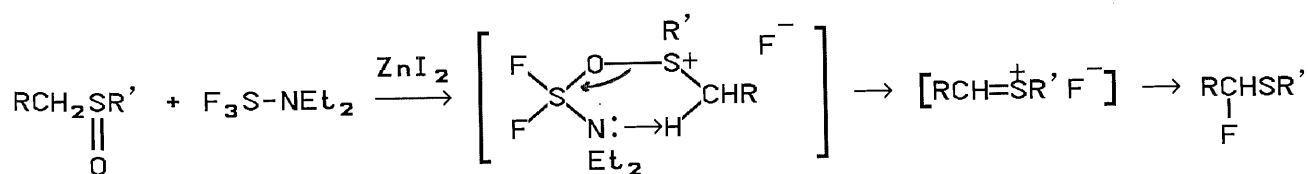




Дещо окремо слід виділити метод заміни атому водню на флуор, що вимагає попереднього окислення сульфїда у сульфоксид, який далі взаємодіє з (діетиламіно)трифлуоридом сірки, утворюючи відповідний  $\alpha$ -флуоротіоетер [12,14,15]:



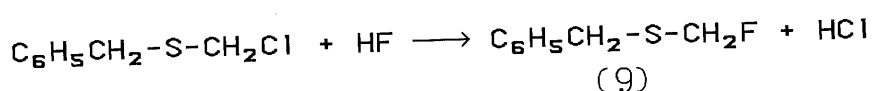
Реакція відбувається при кімнатній температурі у присутності каталізатора – йодиду цинку або без нього, в залежності від замісників. Механізм реакції, очевидно, близький до перегрупування Пумерера, з проміжним утворенням сульфонієвого катіона:



Недоліком методу, як уже зазначалось, є необхідність одержання сульфоксиду для наступного флуорування.

Одержати моно- $\alpha$ -флуоросульфїди флуоруванням відповідних

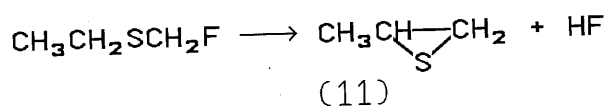
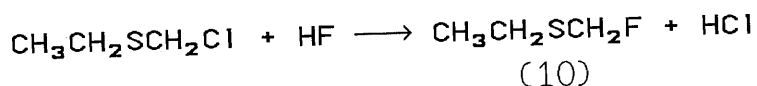
хлорсульфідів тривалий час не вдавалось. Виявилось, що, зокрема, дихлордиметилсульфід не реагує з флуоридом калію навіть при  $170^{\circ}\text{C}$ , а при нагріванні з трифлуоридом стибію при  $130-140^{\circ}\text{C}$  утворюються смолоподібні продукти, з яких виділити індивідуальні речовини не вдалось. Здійснити обмін атомів хлору в  $\alpha$ -хлорсульфіді на флуор вдалось лише за умов використання безводного  $\text{HF}$  [16]. Так, у суміші бензилхлорметилсульфиду з трьохкратним надлишком  $\text{HF}$  при кімнатній температурі на протязі 2-2.5 діб відбувається реакція обміну галогенів і утворюється бензилфлуорометилсульфід (9):



Одержаний продукт (9), що розкладається вже при  $50-60^{\circ}\text{C}$ , очищували фракціонуванням у вакуумі.

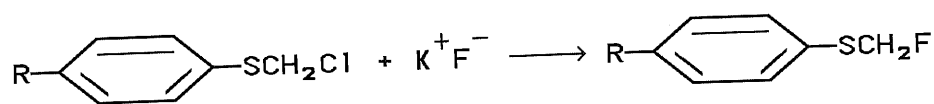
Аналогічно з  $\beta$ -хлоретилхлорметилсульфиду утворюється  $\beta$ -хлоретилфлуорометилсульфід.

Під час реакції етилхлорметилсульфиду з безводним рідким  $\text{HF}$  також спостерігається кількісне виділення  $\text{HCl}$ , однак замість етилфлуорометилсульфиду (10) було несподівано одержано метилтіран (11), очевидно, внаслідок внутрішньомолекулярного відщеплення  $\text{HF}$ :



Арилфлуорометилсульфіди можна одержати реакцією відповідного хлорсульфиду з  $\text{KF}$  у присутності 18-краун-6 [17]. Реакція відбуваєть-

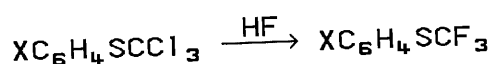
ся при кімнатній температурі при перемішуванні в ацетонітрилі на протязі 4-5 діб, при цьому вихід флуорометилсульфіда (12) досягає (79-85%):



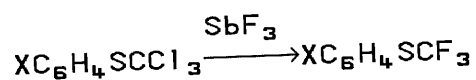
(12)

де  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl}, \text{NO}_2$ 

Метод, пов'язаний з заміною атомів хлору на флуор, найчастіше застосовується для одержання арилтрифлуорометилсульфідів. Реакції цього типу відомі давно [18-23] і придатні для одержання сполук з замісниками різної електронної природи у ароматичному ядрі; найповніший перелік прикладів їхнього застосування міститься у монографії [24]. Флуоруючим агентом найчастіше є безводний HF або  $\text{SbF}_3$ :



де  $\text{X}=\text{H}, 4-\text{C}_2\text{H}_5, 2-\text{Cl}, 3-\text{Cl}, 3-\text{CF}_3, 3-\text{NO}_2, 4-\text{NO}_2, 3-\text{COCl}$  та ін.



де  $\text{X}=\text{H}, 4-\text{CH}_3, 2-\text{F}, 4-\text{F}, 4-\text{Cl}, 3-\text{Br}, 4-\text{Br}, 3-\text{NO}_2, 4-\text{NO}_2, 4-\text{CF}_3\text{O}, 4-\text{CF}_3\text{S}, 2-\text{Cl}-5-\text{CF}_3, \text{COF}$  та ін.

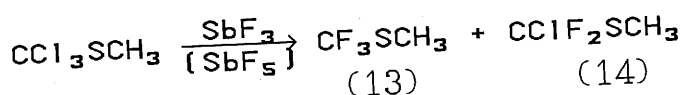
Реакція проходить у м'яких умовах за відсутності каталізаторів, при цьому реакційна здатність підвищується за наявності електронодонорних груп у ароматичному ядрі.

Усе сказане вище стосувалось одержання арилтрифлуорометилсульфідів, спроби одержати аналогічним шляхом перфлуоровані діалкілсульфіди довгий час закінчувались невдачею



через нестабільність цих сполук.

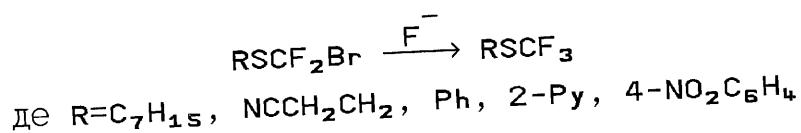
У 1952 році було одержано 1,1,1-трифлуородиметилсульфід (13) та 1-хлор-1,1-дифлуородиметилсульфід (14) реакцією 1,1,1-трихлорметилсульфиду з трифлуоридом стибію у присутності  $\text{SbF}_5$  [25]. Процентний вміст першого продукту збільшується з підвищенням температури реакційної суміші.



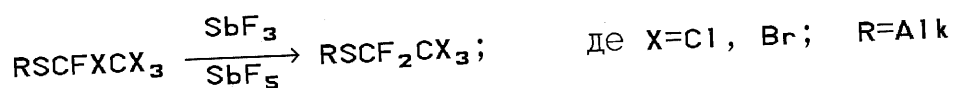
Аналогічно було одержано 1,1,1-трифлуоро-1'-хлордиметилсульфід і 1,1-дифлуоро-1,1'-дихлордиметилсульфід у процентному відношенні 88:12 з 1,1,1,1'-тетрахлордиметилсульфиду, а також пентафлуородиметилсульфід з пентахлордиметилсульфиду.

Дією флуоруючих агентів можна також замінити атоми водню чи галогенів у флуоралкільних групах сульфідів на додаткові атоми флуору, переходячи, таким чином, від одних флуоралкілсульфідів до інших, як це було показано раніше (див. стор. 7) на прикладі сульфиду (2).

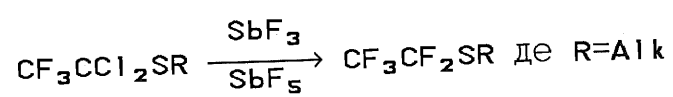
Флуорування бромдифлуорометилсульфідів дає трифлуорометилсульфіди [26], при цьому флуоруючими агентами можуть служити  $\text{CsF}$ ,  $\text{HgF}_2$ ,  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{HF}$ :



При флуоруванні бром- і хлоретилсульфідів надлишком трифлуориду стибію у присутності каталітичної кількості  $\text{SbF}_5$  заміщується лише  $\alpha$ -атом хлору чи броду, жоден інший атом галогену замістити не вдалось [27]:

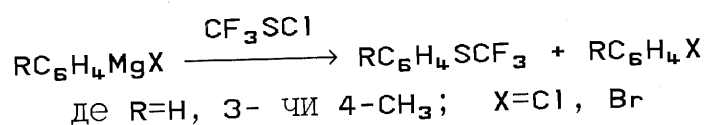


Флуорування 1,1-дихлортрифлуороетилсульфідів дає у цих умовах пентафлуороетилсульфіди (15):



1.1.2. Синтез поліфлуоралкілсульфідів з використанням фторвмісних органічних напівпродуктів.

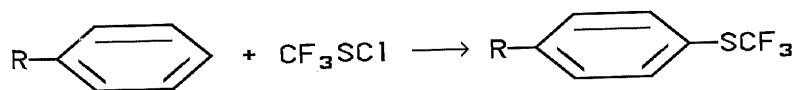
Флуоралкілсульфенілхлориди можуть бути використані для безпосереднього введення трифлуорометилтіогрупи у ароматичну сполуку. Зокрема, арилмагнійгалогеніди взаємодіють з трифлуорометилсульфенілхлоридом, утворюючи відповідні сульфіді з виходом до 50% [28]; реакцію проводять при температурі 0°C.



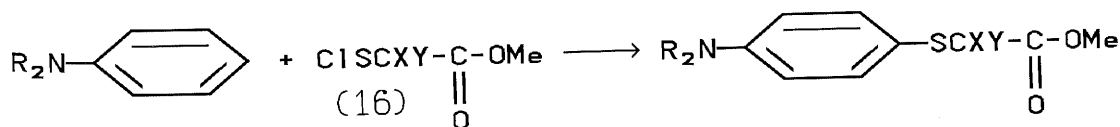
Недоліком методу є утворення побічного продукту - арилгалогеніду, який важко відділити від основного продукту.

Ртутьорганічні сполуки реагують з CF<sub>3</sub>SCI аналогічно магнійорганічним [29].

Похідні бензолу, що містять електронодонорні замісники, легко вступають в реакцію електрофільного заміщення з CF<sub>3</sub>SCI і більш складними сульфенілхлоридами (16), утворюючи переважно пара-заміщені продукти [28,30].



де R=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OH

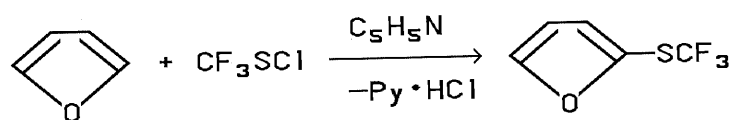


де R=Me; X=Y=F; X=CF<sub>3</sub>, Y=F; X=Y=CF<sub>3</sub>

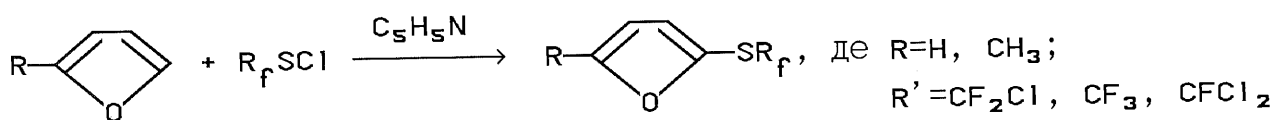
R=Et; X=Y=CF<sub>3</sub>

Бензол і толуол не реагують з  $\text{CF}_3\text{SCl}$  при кімнатній температурі навіть за наявності каталізатора – кислоти Льюїса; цю реакцію вдалось провести лише в автоклаві при температурі  $100^\circ\text{C}$  з виходом відповідно 57% і 75%.

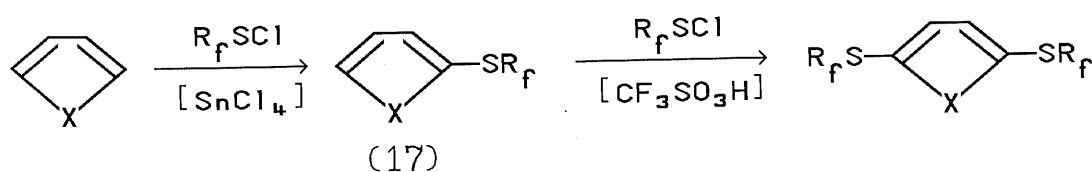
Безпосереднє сульфенілювання під дією  $\text{CF}_3\text{SCl}$  виявилось можливим і для гетероциклічних сполук [31,32]:



Реакцію проводять у присутності піридину. Так само можна одержати і деякі інші похідні фурану:



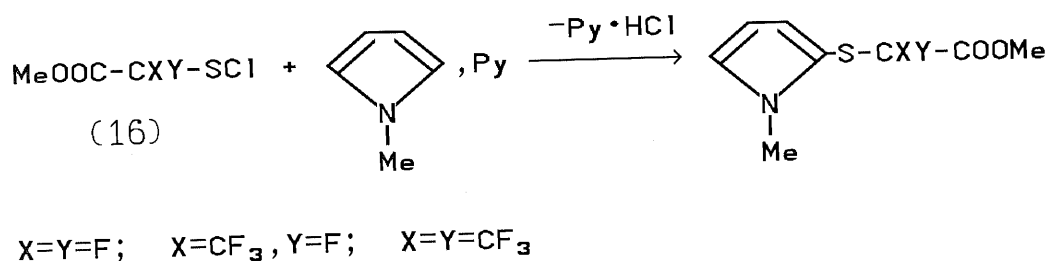
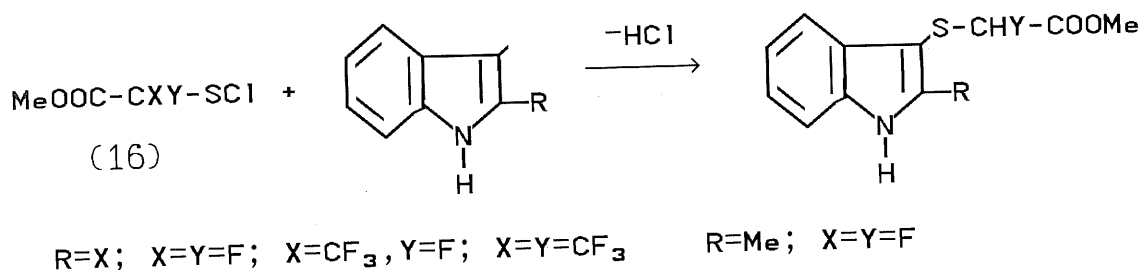
Тіофен та селенофен реагують з  $\text{R}_f\text{SCl}$  у присутності  $\text{SnCl}_4$ , утворюючи монозаміщені продукти (17), другий замісник можна ввести у молекулу в присутності трифлуорометилсульфокислоти:



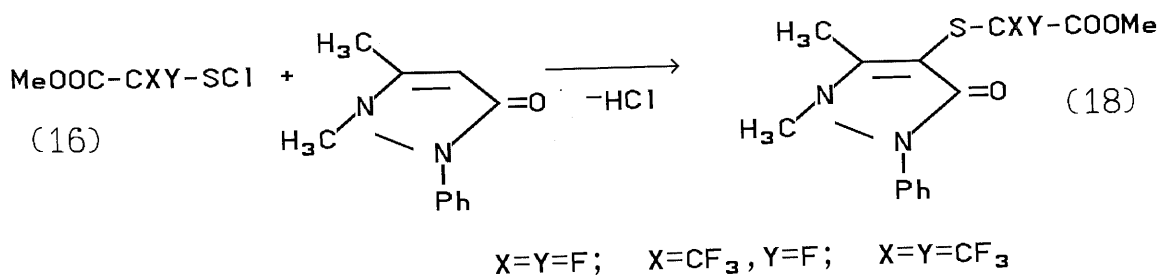
де  $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{R}_f=\text{CF}_3, \text{CF}_2\text{COOMe}$  (16)

З гетероароматичних сполук в реакцію з сульфенілхлоридами (16) за відсутності каталізатора вступають лише речовини з високими  $\pi$ -донорними властивостями. Наприклад, N-метилпірол у присутності піридину утворює продукти заміщення у положення 2 з виходами 43-88%.

Індоли з сульфенілхлоридами (16) за відсутності акцепторів  $\text{HCl}$  дають продукти  $\text{C}(3)$ -сульфенілювання; реакція полегшується наявністю електродонорних замісників у пірольному циклі [30].

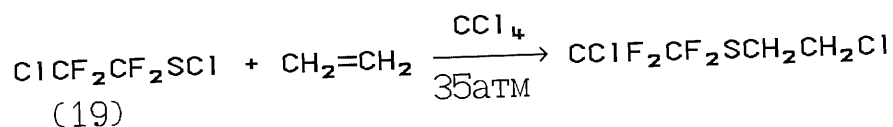


З п'ятичленних гетероароматичних сполук з двома гетероатомами в реакцію з сульфенілхлоридами (16) за відсутності акцепторів  $\text{HCl}$  і каталізаторів вдалось ввести 1-феніл-2,3-диметилпіразол-5-он, який з високими виходами утворює продукт сульфенілювання по  $\text{C}(4)$ -атому (18):

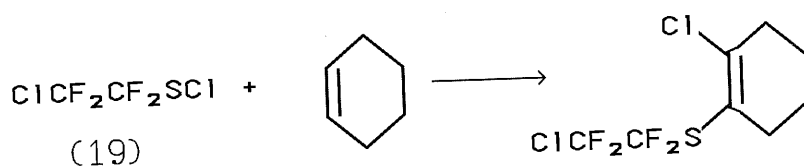


Введення перфлуоралкілтіогрупи в аліфатичну молекулу можна здійснити приєднанням відповідного сульфенілхлориду по подвійному зв'язку, однак прикладів такої реакції відомо небагато.

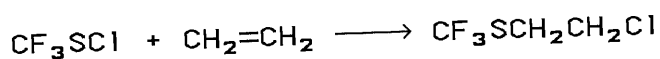
Хлортетрафлуороетилсульфенілхлорид (19) утворює продукт приєднання з етиленом при нагріванні в автоклаві до 95–100°C під тиском 35 атм на протязі трьох годин [33]:



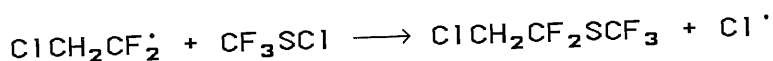
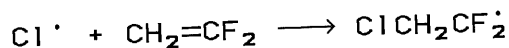
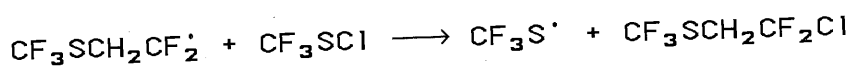
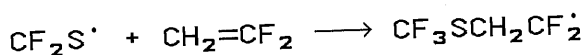
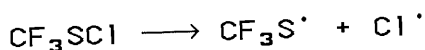
Сульфенілхлорид (19) також реагує з циклогексеном при нагріванні на протязі 1 години при 60–80°C у запаяній трубці:



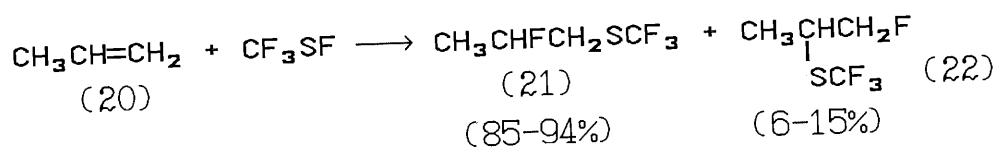
Трифлуорометилсульфенілхлорид досить легко вступає в реакцію приєднання з етиленом при 80°C у такому полярному розчиннику, як тетраметиленсульфон [34]:



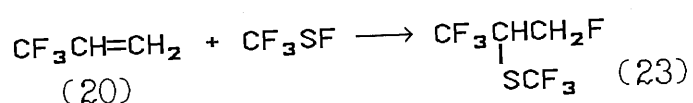
При УФ-опроміненні трифлуорометилсульфенілхлорид вступає в реакцію приєднання з ди-, три-, і тетрафлуороетиленом, 1,1-дифлуоро-2-хлоретиленом, 1,1,2-трифлуоро-2-хлоретиленом з утворенням відповідних поліфлуорованих сульфідів [35]. Реакція йде за радикальним механізмом:



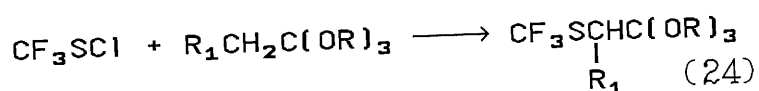
Було також повідомлено [36] про реакцію приєднання по подвійному зв'язку трифлуорометилсульфенілфлуорида (20). Його реакція з пропеном дає 2 ізомери (21, 22):



а приєднання до 3,3,3-трифлуоропропена призводить до утворення лише одного продукту (23):



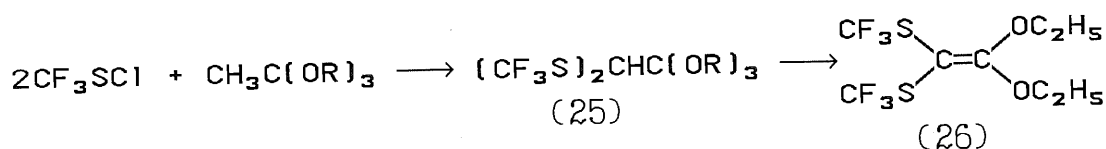
Перфлуоровані сульфенілхлориди можуть вступати в реакцію заміщення водню в метильних чи метиленових групах, активованих сусідніми сильними акцепторами електронів. Зокрема, трифлуорометилсульфенілхлорид реагує з ортоацетатами [37], утворюючи 1,1,1-триалкокси-2-[(трифлуорометил)тіолетани (24):



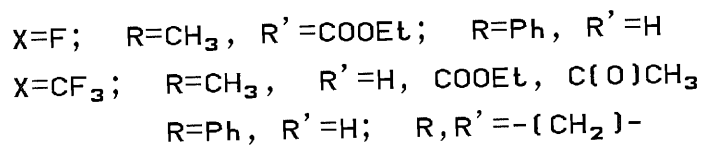
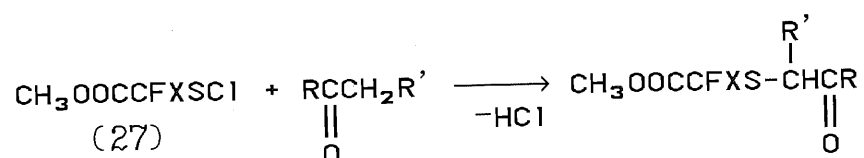
де  $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$

Реакція відбувається в ефірному розчині при температурі  $-5^\circ\text{C}$ , вихід продуктів досягає 75-80%.

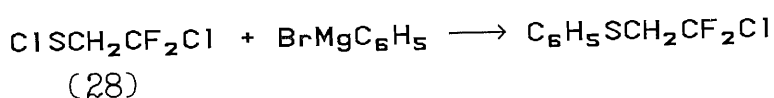
При застосуванні великого надлишку сульфенілхлориду і продовженні часу реакції до 16 годин можна отримати 1,1,1-триетокси-2,2-біс[(трифлуорометил)тіолетан (25), який при перегонці в результаті 1,2-елімінування дає 1,1-фенокси-2,2-біс[(трифлуорометил)тіолетен (26):



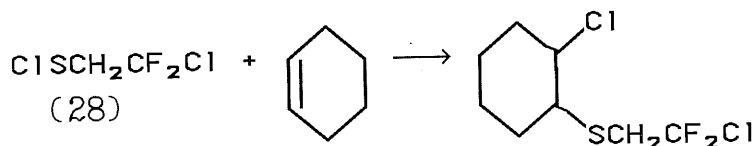
Сульфенілхлорид  $\text{CH}_3\text{OOC}\text{CFXSCl}$  (27) реагує з ацетооцтовим естером, ацетилацетоном, ацетофеноном і циклогексаноном при кімнатній температурі [30] з виходом 60-80%:



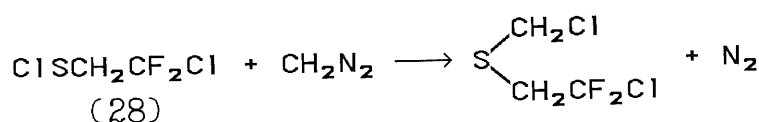
Відомо лише декілька прикладів одержання  $\beta$ -флуоралкілсульфідів шляхом флуоралкілсульфенілювання. Здійснено реакцію 2-хлор-2,2-дифлуороетилсульфенілхлориду (28) з фенілмагнійбромідом [38]:



Той самий сульфенілхлорид реагує при кімнатній температурі з циклогексеном [39]:

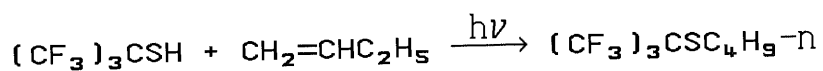


а в ефірному розчині при  $-5^\circ\text{C}$  - з діазометаном:





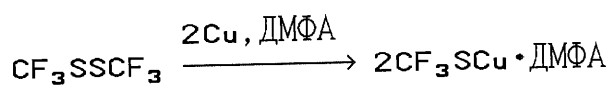
Відомі приклади одержання поліфлуоралкілсульфідів шляхом вільнорадикального приєднання відповідних тіолів по подвійному зв'язку. Перфлуоро-трет.-бутилмеркаптан може бути перетворено у сульфід реакцією з бутеном-1 при УФ-опроміненні [40]:



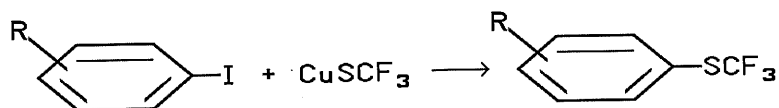
Реакція відбувається за радикальним механізмом. Можливе також вільнорадикальне приєднання перфлуоралкілтіолів до перфлуоралкенів (див. нижче).

Зручним методом безпосереднього введення групи  $\text{SCF}_3$  в ароматичне кільце є реакція відповідних йод- чи бромпохідних з трифлуорометилсульфідом міді [41,42]. Ароматичне ядро може містити електронодонорні або електроноакцепторні замісники.

Трифлуорометилсульфід міді зручно одержувати взаємодією порошкоподібної міді на доступний біс(трифлуорометил)дисульфід у розчині ДМФА чи ГМФА [24]:

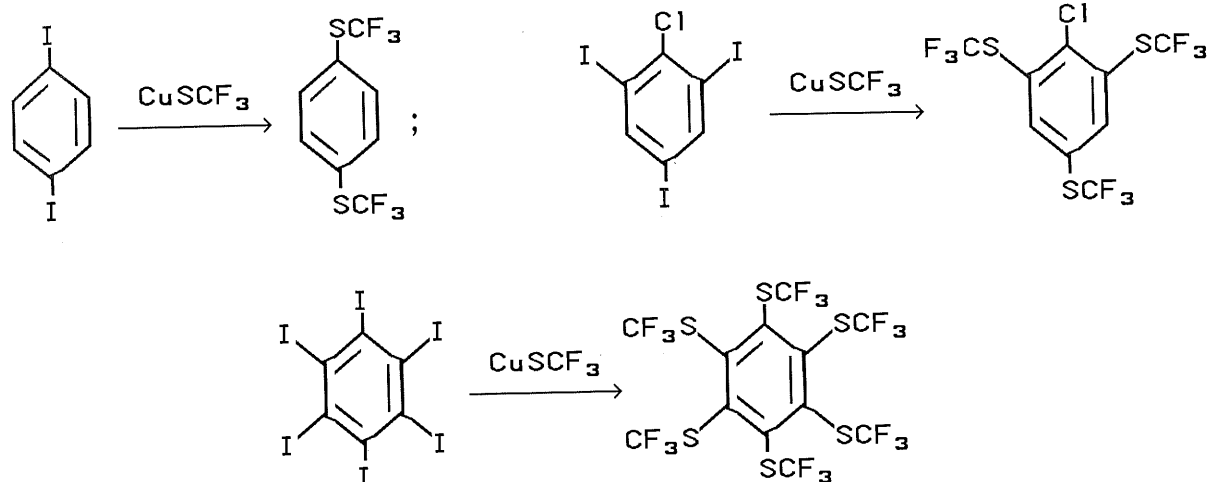


або дією порошкоподібної міді на  $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$  в автоклаві чи в розчині диметилформаміду [42].

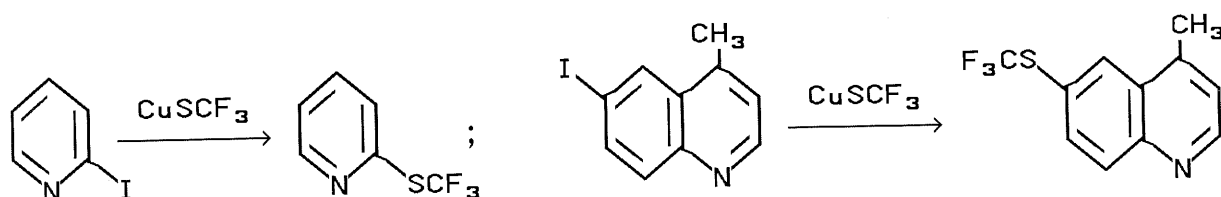


де  $\text{R}=\text{H}$ ,  $4\text{-H}_3\text{C-}$ ,  $2\text{-O}_2\text{N-}$ ,  $4\text{-O}_2\text{N-}$ ,  $2\text{-O=CH-}$

В реакцію можна вводити полійодпохідні:



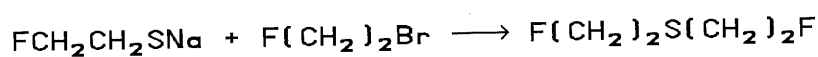
і гетероциклічні сполуки:

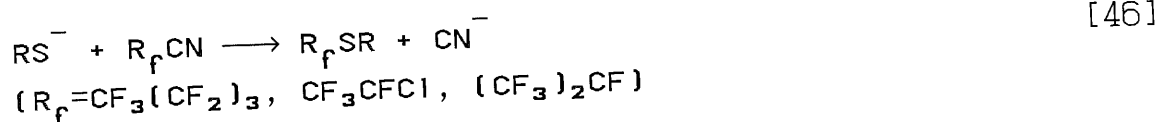
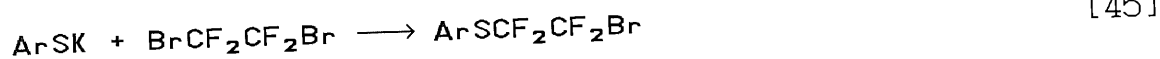
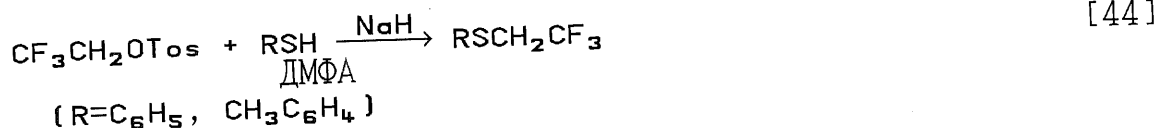


Сульфенілювання трифлуорометилтіоміддю можна проводити без виділення останньої, вводячи в реакцію  $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$  і порошкоподібну мідь; продукт при цьому одержується з добрим виходом.

Найпоширенішою групою методів одержання поліфлуоралкілсульфідів є сульфенілювання різних типів флуорорганічних сполук. Сюди слід віднести реакції тіолів (тіолятів) з алкілюючими агентами, приєднання тіолів до подвійного зв'язку флуоролефінів, реакції приєднання та заміщення сульфенілхлоридів і т. д.

Реакції флуоралкілювання тіолів відомі давно і є універсальним способом одержання алифатичних і ароматичних перфлуоралкіл- і 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфідів; при цьому можна застосовувати різні алкілюючі агенти:

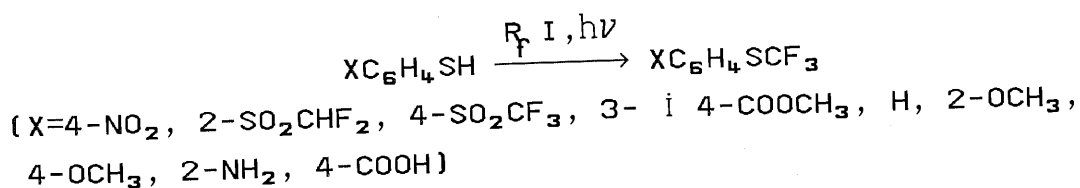




В залежності від застосовуваних реагентів і умов реакції, флуоралкілювання може йти за різними механізмами - іонним, іонно-радикальним, ланцюговим карбенним і т.д.

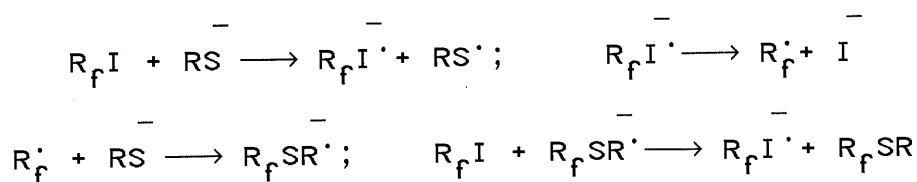
Реакція іон-радикального перфлуоралкілювання тіолів розроблена і докладно вивчена Л.М. Ягупольським зі співробітниками [47-53], а її застосування для одержання ароматичних похідних розглянуто в [24].

Аліфатичні, ароматичні і гетероцикличні тіоли при УФ-опроміненні у розчині рідкого аміаку чи полярних органічних розчинників (метанол, ацетонітрил) у присутності гідроксиду чи метилату натрію реагують з нуклеофільними агентами - перфлуоралкілідідами за радикально-нуклеофільним механізмом. При цьому тіофенол і його похідні, що містять електронодонорні чи електроноакцепторні замісники, легко перетворюються у відповідні арилперфлуорометилсульфіди з виходом 80-85% [47,48,51-54]:



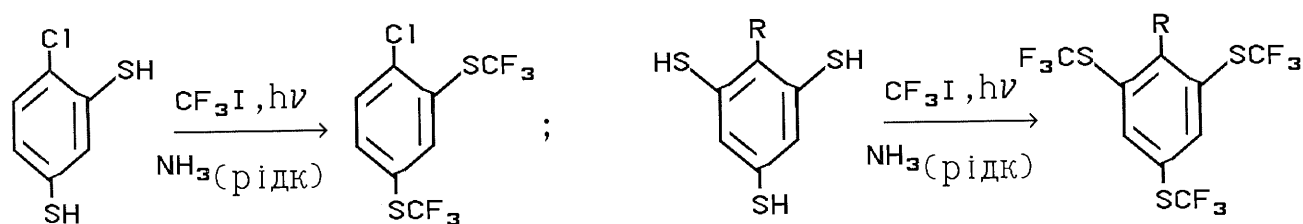
Механізм реакції, очевидно, аналогічний до механізму S<sub>RN</sub><sup>1</sup>-арилювання тіофенолів, що був запропонований Баннетом [55] у 1974

році:

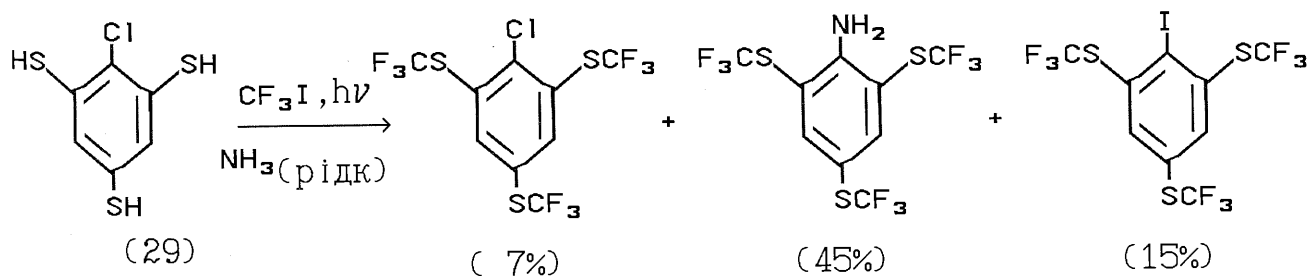


Наведений механізм було підтверджено пригніченням реакції при додаванні до реакційної суміші перфлуоралкілідиду і тіофеноляту стиролу [54]. Уловлюючи утворені на стадії ініціювання перфлуоралкільні радикали, стирол не дає змоги продовжити ланцюговий процес приєднанням до тіофенолят-іону чи відщепленням атома йоду від перфлуоралкілідиду.

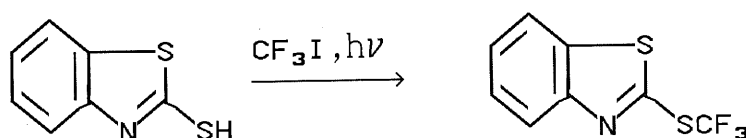
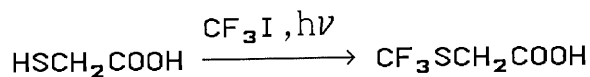
Поліфлуоралкілюванню за цим методом може бути піддано не лише монотіофеноли, а й ди- і тримеркаптопохідні [47,56]:



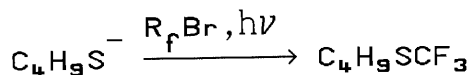
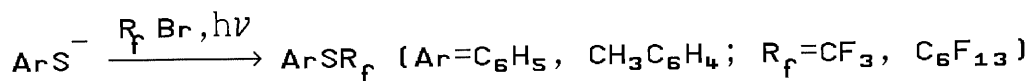
Наявність електродонорних замісників у ароматичному ядрі сприяє прискоренню фотохімічного нуклеофільного заміщення. При взаємодії 2,4,6-тримеркаптохлорбензола (29) з трифлуорометилйодидом у рідкому аміаку при УФ-опроміненні утворюється суміш продуктів, оскільки три негативно заряджені атоми сірки полегшують реакцію заміщення хлору нуклеофільними частинками  $NH_3$  і  $I^-$ .



У реакцію іон-радикального перфлуоралкілювання вступають не лише тіофеноляти та їхні похідні, але й алифатичні та гетероциклічні тіоли [47,57]:



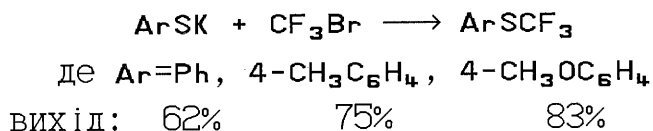
Було виявлено [50], що окрім перфлуоралкілідодидів для іонно-радикального поліфлуоралкілювання можна застосовувати значно менш реакційноздатні і одночасно набагато доступніші поліфлуоралкілброміди. Реакцію проводять так само при УФ-опроміненні в розчині рідкого аміаку чи ДМФА:



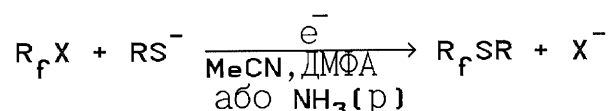
Нещодавно було повідомлено [58] про можливість проведення іонно-радикального поліфлуоралкілювання без застосування УФ-опромінення, в умовах звичайного лабораторного освітлення. Алифатичні, ароматичні та гетероциклічні тіоли реагують з поліфлуоралкілідодидами у присутності триетиламіну при 20-22°C на протязі від 10-15 хв до 2-3 год з добрими виходами. Виняток становлять тіоли з низькою нуклеофільністю, що містять електроноакцепторні групи (зокрема, (п-нітро)тіофенол). Реакція проводиться в полярних органічних розчинниках (ДМФА, ацетонітрил) і супроводжується окисненням тіолу і утворенням дисульфіду (3-12%). Значний вплив на хід реакції справляють освітлення і температура.

Зокрема, проведення реакції  $\text{CH}_3\text{OOCNHC}_6\text{H}_4\text{SH}$  з  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  у темряві зменшує вихід продукту з 98% до 60%, а зниження температури до  $0-5^\circ\text{C}$  зменшує вихід до 10-15%.

Було також проведено реакції заміщення з трифлуоробромметаном при підвищенні тиску до 2-3 атм [59]:

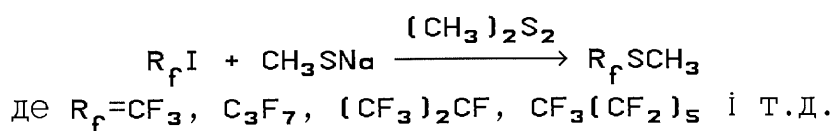


Реакція може бути ініційована також електрохімічним шляхом [60], в умовах катодної поляризації платиногого чи скловуглецевого електрода:

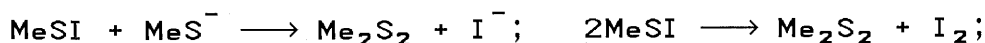
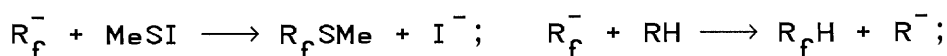
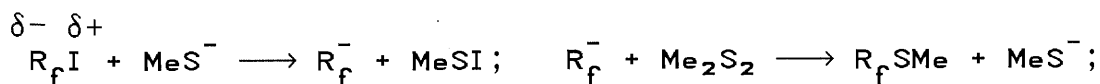


де  $\text{R}_f=\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{17}$ ;  $\text{R}=\text{n-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{n-ClC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ;  $\text{C}_8\text{H}_{17}$   
 $\text{X}=\text{I}$ ,  $\text{Br}$

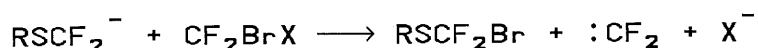
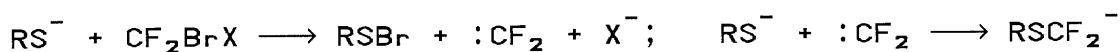
Перфлуоралкілідиди реагують з метилтіолятом натрію у присутності диметилсульфіду [61,62]. Реакцію проводять при температурі від  $90^\circ$  до  $110^\circ\text{C}$  у розчині ДМСО:



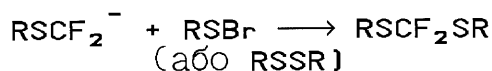
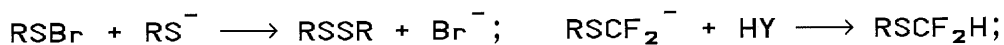
Для даної реакції запропоновано іонний ланцюговий механізм:



При взаємодії тїофенолятїв з пергалогеналканами  $\text{CF}_2\text{BrCl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$  в полярних розчинниках окрім сподїваних пергалогеналкілсульфїдїв утворюються і сполуки з замісниками, що містять замість атома галогена атом водню [26,45,63,64]. Для цієї реакції запропоновано ланцюговий карбенний механїзм:

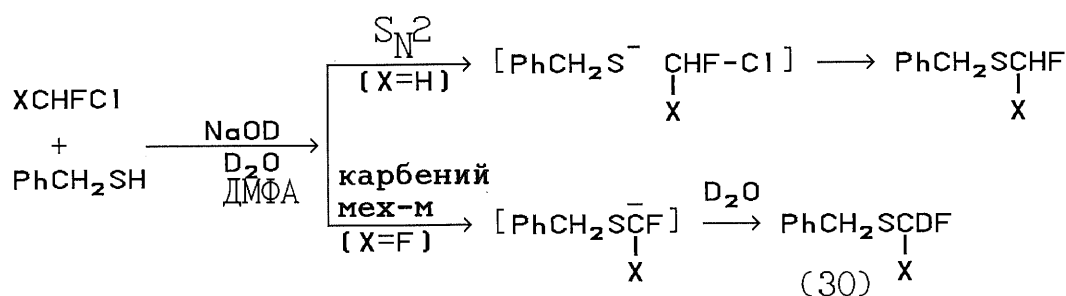


побічні реакції:

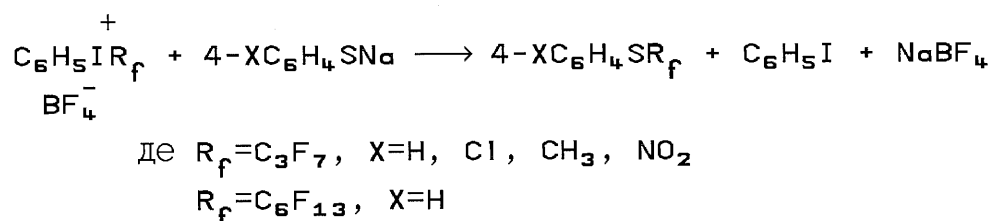


Підтвердженням запропонованого механїзму є те, що навіть при  $\text{X}=\text{Cl}$  утворюються ті самі бромдїфлуорометилсульфїди і майже не спостерігається утворення хлордїфлуорометилсульфїдїв. З точки зору звичайних механїзмів заміщення пояснити цей факт неможливо.

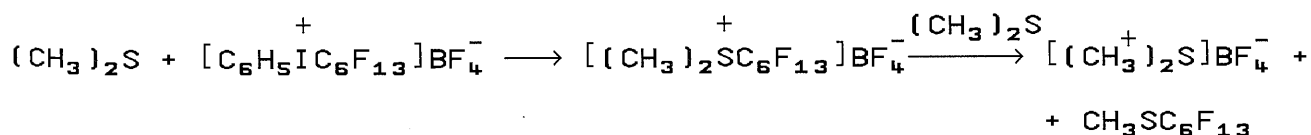
Дїфлуорохлорметан та флуорохлорметан легко реагують з тїолятами та тїофенолятами в однакових умовах з близькими виходами [65], що наводило на думку про однаковий механїзм цих реакцій. Однак за наведених умов утворення карбену  $:\text{CHF}$  з  $\text{CH}_2\text{FCl}$  здавалось малоймовірним, у той час як  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  легко перетворюється у  $:\text{CF}_2$ . Питання було вирішене застосуванням  $\text{NaOD/D}_2\text{O}$  як основи. Продукт реакції з  $\text{CH}_2\text{FCl}$  практично не містив дейтерїю за даними ЯМР-спектроскопії, що підтвердило здогад про  $\text{S}_2$ -механїзм реакції; сульфїд (30), отриманий з  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ , був на 85% дейтерований:



Досить зручним методом перфлуоралкілювання тіолят-іонів є реакція катіонного перфлуоралкілювання арилперфлуоралкілідонієвими солями [66,67]. Для цього можна застосовувати відповідні борфлуориди – досить стійкі кристалічні речовини. Реакцію проводять при кімнатній температурі в ДМФА чи іншому полярному розчиннику, вихід продуктів при цьому становить 70–90%:



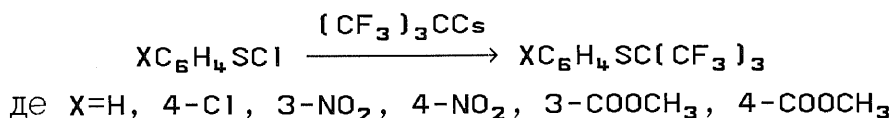
Иодонієві солі можна також вводити в реакцію перфлуоралкілювання з діалкілсульфідами:



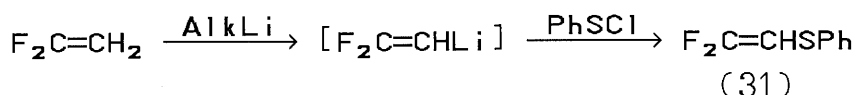
Одержати арилперфлуоро-трет.-бутилсульфіди за методом іон-радикального перфлуоралкілювання не вдалось. Для їхнього синтезу було розроблено спеціальний метод, що полягає на взаємодії аренсульфенілхлоридів з перфлуоро-трет.-бутилцезієм [68,69]. Реакція



йде вже при  $-70^{\circ}\text{C}$  у середовищі ацетонітрилу чи дигліму з виходом до 75-85%:

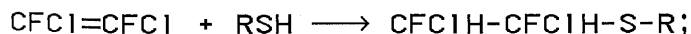


Аналогічно було одержано [70] похідну (31) 1,1-дифлуороетену:



Приєднання тіолів і тіофенолів до подвійного зв'язку флуоролефінів - ще один метод одержання флуоралкілсульфідів, який виявився придатним для синтезу різних типів сульфідів - аліфатичних і ароматичних, з перфлуоралкільними та  $\alpha$ -гідрополіфлуоралкільними замісниками. Реакції можуть відбуватись за іонним чи вільнорадикальним механізмом.

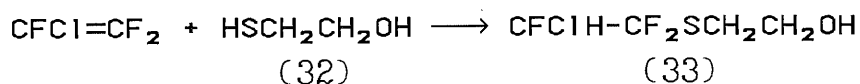
Перші реакції цього типу було проведено в автоклаві при нагріванні до  $100-130^{\circ}\text{C}$  на протязі декількох годин [71,72]:



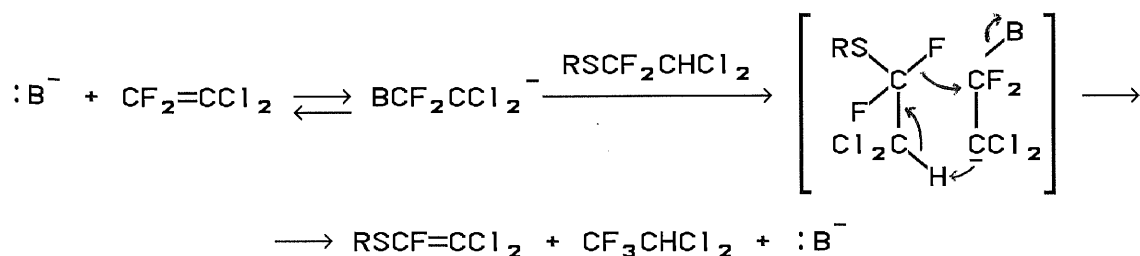
З трьох наведених флуороетиленів найбільш реакційноздатним виявився 1,1,2-трифлуоро-2-хлоретилен, що зумовлено, очевидно, його полярністю. Вихід продуктів реакції з тіофенолом виявився вищим, ніж з алкілтіолами.

Характерно, що 2-меркаптоетанол (32), який теоретично міг би

утворювати 2 продукти приєднання, реагує з утворенням лише сульфїду (33), очевидно, внаслідок більшої кислотності меркаптогрупи, і, отже, більшої концентрації тіолят- ніж алкоголят-аніонів [73,74]:

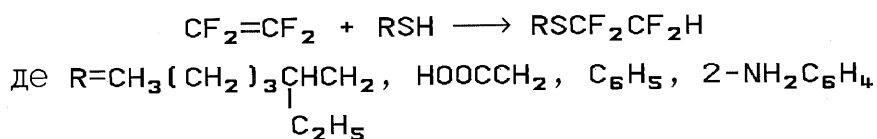


Недоліком наведеного методу є його технічна складність - необхідність застосування високих тисків і температур. Як виявилось, реакцію можна проводити навіть при температурах нижче 0°C звичайним пропусканням струменя флуоролефїну через меркаптан у присутності основного каталізатора [27]. Гідроксид, метоксид натрію та трилон Б дають однаково добрий результат. Реакцію проводили з метил-, етил-, пропіл-, ізо-пропіл- і 2,2,2-трифлуороетилтіолами, при цьому використовувались олефїни: трифлуорохлоретен, трифлуороброметен, 1,1-дифлуоро-2,2-дихлоретен. Провести реакцію з трифлуороетеном не вдалось. Олефїн можна також одержувати *in situ* застосовуючи галогенетан, як наприклад 1,1,2-трифлуоро-2-хлоретан і певний надлишок тіоляту натрію. Механізм реакції нескладний, за винятком використання 1,1-дифлуоро-2-хлоретену, коли екзотермічна реакція з метилтіолом при температурі більше 50°C дає суміш насичених і ненасичених сульфїдів і продукт приєднання до олефїну флуороводню:

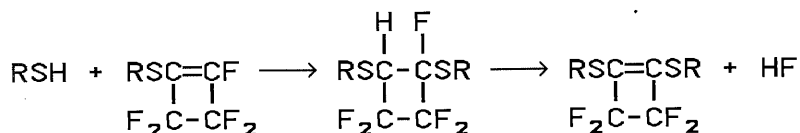
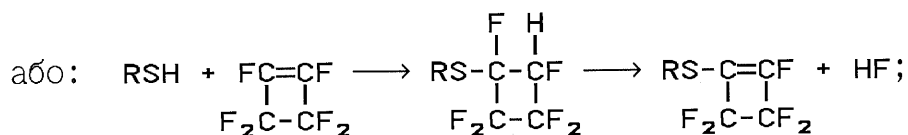
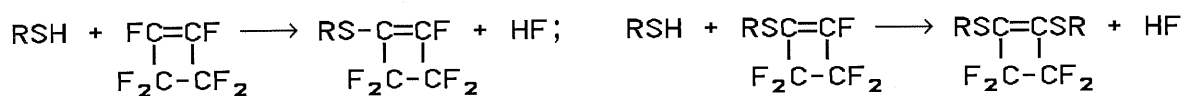


Було також здійснено приєднання тетрафлуороетилену до тіолів при низькому тискові в триетиламіні або діоксані з домішкою

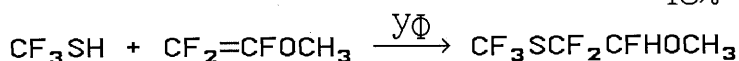
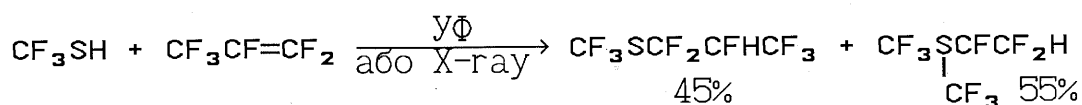
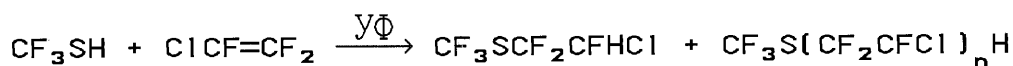
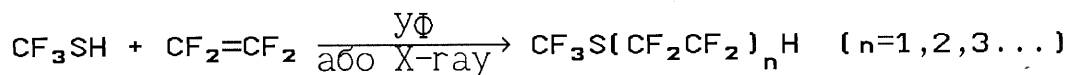
відповідних натрієвих солей [75]:



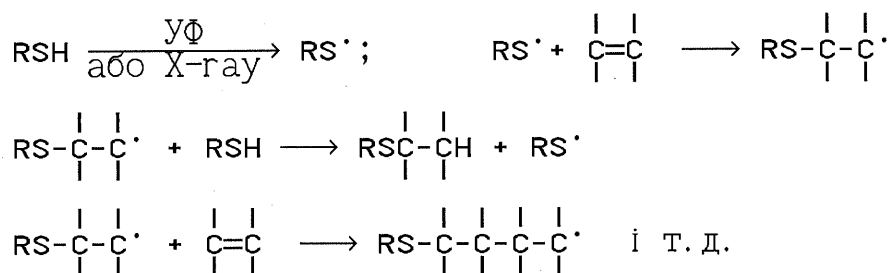
Реакція тетрафлуоретилену з тіолами ускладнюється елімінуванням флуороводню; для неї запропоновано два альтернативні механізми - заміщення і приєднання-відщеплення [73]:



Тіоли можуть також приєднуватись до перфлуоралкенів за радикальним механізмом при  $\text{УФ}$ - чи  $\gamma$ -опроміненні [76]:

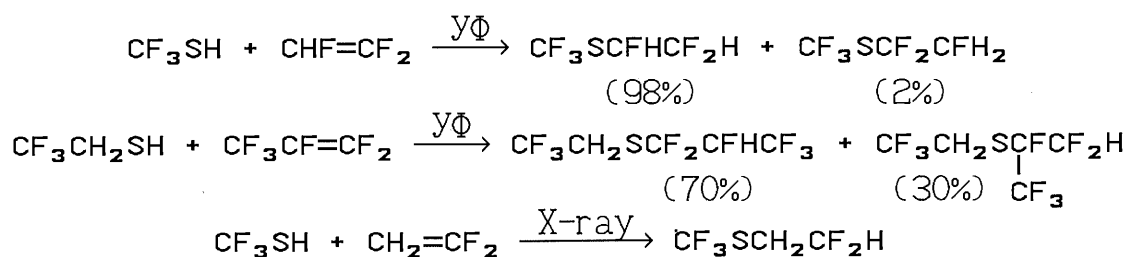


Усі реакції проходять за вільнорадикальним ланцюговим механізмом:

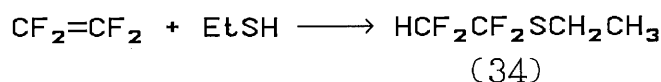


Напрямок реакції визначається передусім стабільністю проміжних радикалів, полярні і стеричні ефекти відіграють незначну роль.

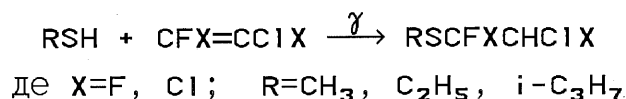
Той самий метод може бути використано для одержання  $\alpha$ -гідрополіфлуоралкілсульфідів:



1,1,2,2-Тетрафлуороетилетилсульфід (34) було одержано [77] при півгодинному  $\gamma$ -опроміненні суміші тетрафлуороетену з етилтіолом при температурі 60°C і потужності дози 11 кГр/год. Вихід продукту склав 49%.

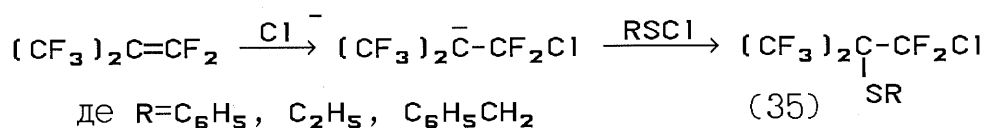


Тіоли з незаміщеними вуглеводневими замісниками також можуть вступати у реакцію вільнорадикального приєднання до поліфлуоралкенів [78]:

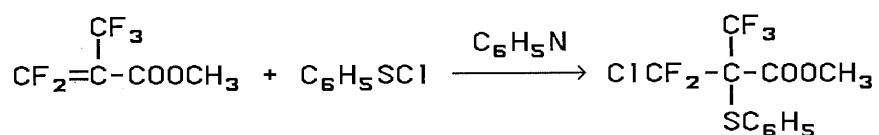


Реакційну суміш піддавали  $\gamma$ -опроміненню інтенсивністю  $0.6-0.7 \times 10^5$  Р/год на протязі трьох-чотирьох тижнів при кімнатній температурі.

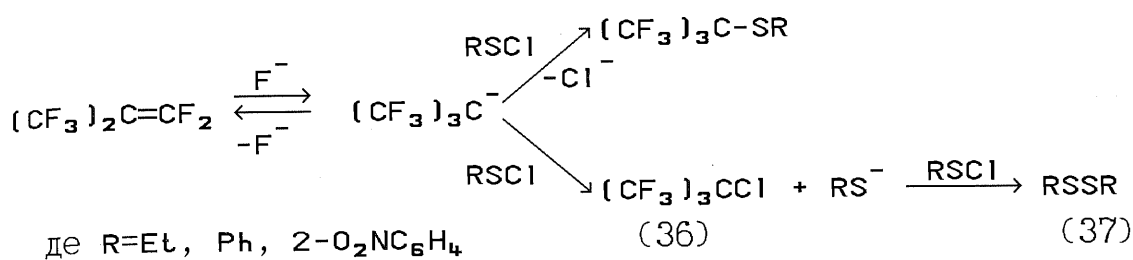
Сульфенілхлориди також можуть приєднуватись до подвійного зв'язку перфлуоралкенів. Зокрема, перфлуороізобутилен в середовищі диполярних апротонних розчинників у присутності триетилбензиламоній-хлориду легко приєднує сульфенілхлориди у м'яких умовах [79] з утворенням відповідних аддуктів (35):



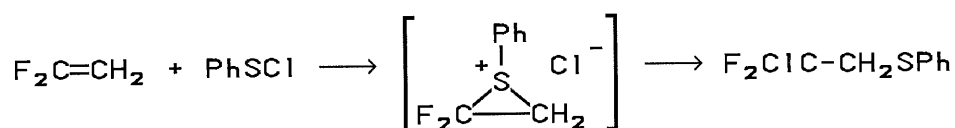
Аналогічно реагує з фенілсульфенілхлоридом метиловий естер перфлуорометакрилової кислоти. Ефективним каталізатором цієї реакції є піридин, роль якого, очевидно, полягає у генерації хлорид-аніону при взаємодії з сульфенілхлоридом:



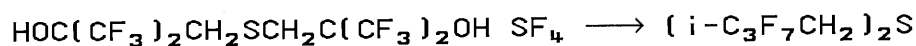
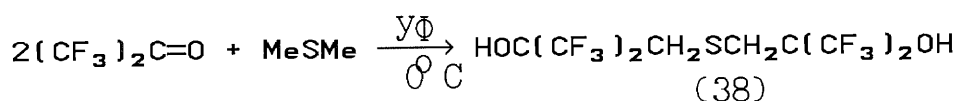
Аналогічні перетворення відбуваються при взаємодії сульфенілхлоридів з карбаніонами, що утворюються при приєднанні флуорид-аніонів до флуоралкенів у апротонних диполярних розчинниках. У цьому випадку в реакційну суміш додають еквімолярну кількість флуориду цезію або калію, побічними продуктами реакції є продукт хлорування карбаніона (36) і дисульфід (37) [80]:



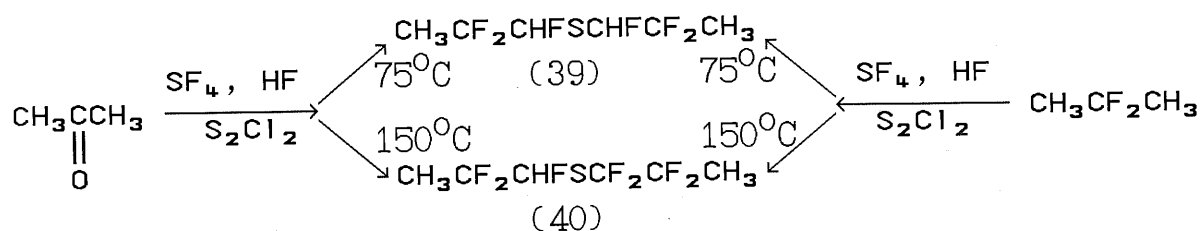
Пізніше реакцію приєднання сульфенілхлориду вдалось провести з 1,1-дифлуороетеном у розчині  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  або  $\text{CCl}_4$ . Вважають, що реакція йде через утворення епісульфонієвого іону [70]:



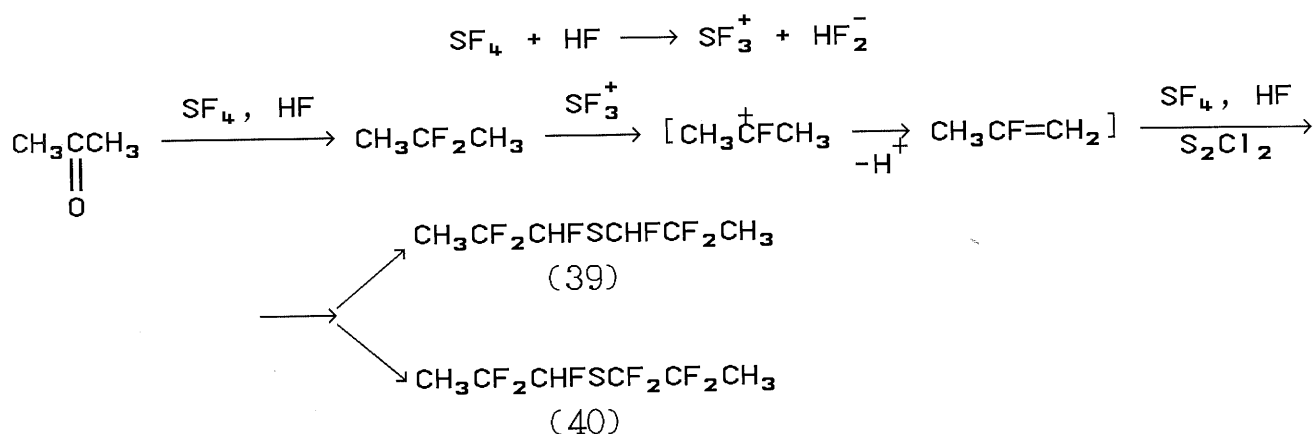
Відомо ще декілька типів реакцій, внаслідок яких утворюються флуоралкілсульфіди. Гексафлуорацетон реагує з диметилсульфідом при УФ-опроміненні і  $0^\circ\text{C}$  з утворенням сульфїду (38), який зазнає перетворення під дією  $\text{SF}_4$  [81]:



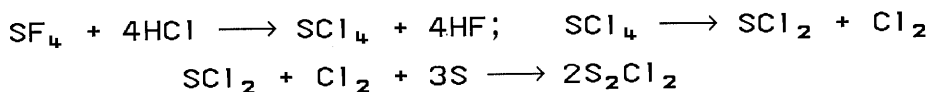
Ацетон реагує з тетрафлуоридом сірки в середовищі  $\text{HF}$  за наявності каталітичної кількості  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  з утворенням 1,1',2,2,2',2'-гексафлуоридипропілсульфїду (39) чи 1,1,1',2,2,2',2'-гептафлуоридипропілсульфїду (40), в залежності від температури [57,82]. Було встановлено також, що за аналогічних умов згадані сульфїди можуть бути одержані з 2,2-дифлуоропропану:



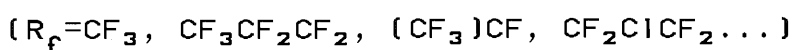
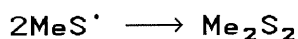
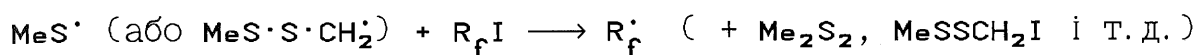
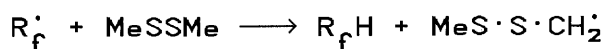
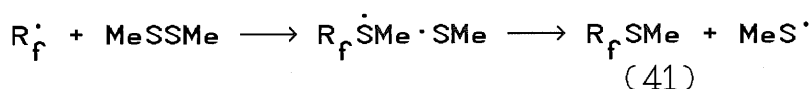
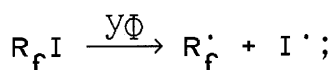
Отже, перетворення кетонів у сульфїди під дією  $\text{SF}_4\text{-HF}$  у присутності  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  відбувається через стадію заміщення карбонільного кисню двома атомами флуору. Очевидно, утворений 2,2-дифлуоропропан під дією іона  $\text{SF}_3^+$  утворює карбонієвий іон, що, втрачаючи протон, перетворюється на 2-флуоропропен, який взаємодіє з системою  $\text{SF}_4\text{-HF-S}_2\text{Cl}_2$ , даючи названі сульфїди:



$\text{S}_2\text{Cl}_2$  вводять у реакційну суміш у каталітичних кількостях, оскільки в процесі реакції його концентрація підтримується на постійному рівні:

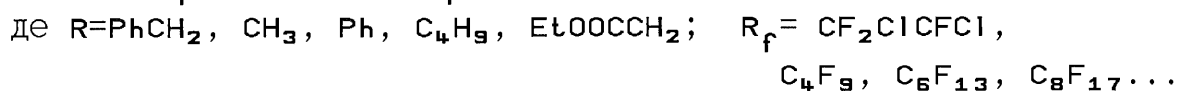
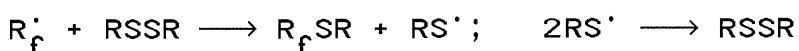
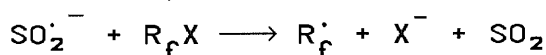


Диметилдисульфїд реагує з перфлуоралкілїодідами при УФ-опроміненні, реакція відбувається за радикальним механізмом [83]:

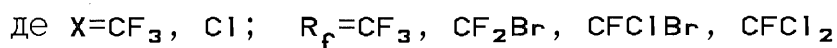
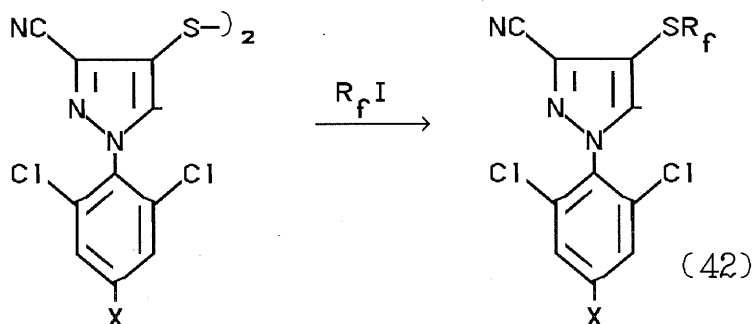


Вихід сульфїду (41) становить 80-92%, сумарний вихід побічних продуктів ( $R_f H$ ,  $CH_4$ ,  $Me_2S$  і т.д.) не перевищує 20%.

Дисульфїди можуть також реагувати з поліфлуоралкілгалогенїдами в присутності джерела радикалів  $SO_2 \cdot^-$  ( $Na_2S_2O_4$ ,  $NaO_2SCH_2OH$ ,  $Zn(O_2SCH_2OH)_2$ , суміш  $SO_2$  з відновником, наприклад,  $Zn$  і т.д.). Реакцію проводять в ДМФА [84,85]:



Цей метод дозволив синтезувати ціано-заміщені піразолони (42) з відповідних дисульфїдів, не зачіпаючи нітрильних груп [85]:







## 1.2 Фізичні властивості флуоралкілсульфідів.

Поліфлуоралкілсульфіди - рідини з характерним запахом, що переганяються при атмосферному тиску (переважно аліфатичні), або у вакуумі.

Будова і спектральні властивості поліфлуоралкілсульфідів систематично не вивчалися. У наведених нижче даних зібрані результати, що дозволяють з'ясувати деякі типові спектральні характеристики розглянутих у літературному огляді сульфідів.

У інфрачервоних спектрах трифлуорометилсульфідів характерними є смуги поглинання  $\approx 1100 \text{ см}^{-1}$  (зв'язок C-F) і  $\approx 760 \text{ см}^{-1}$  (зв'язок C-S). В УФ-спектрах максимум поглинання припадає на 218-219 нм (максимум поглинання відповідних нефлуорованих первинних алкілсульфідів становить близько 210 нм) [88].

У спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  н-перфлуоралкілфенілсульфідів хімічний зсув ядер флуору становить від -127 до -81 м.ч. (тут і далі - відносно стандарту  $\text{CCl}_3\text{F}$ ), по мірі віддалення від атома сірки; зсув  $\alpha$ -атома флуору перфлуоро-ізо.-пропілфенілсульфіда - -157.5 м.ч.

Хімічний зсув ядер  $^{19}\text{F}$  в алкіл- та арилтрифлуорометилсульфідах  $\text{AlkSCF}_3$ ,  $\text{ArSCF}_3$  складає -40 - -45 м.ч. [24,89-91], тоді як у відповідних етерах та амінах  $\text{ArOCF}_3$ ,  $\text{ArNCF}_3$  - -57 - -59 м.ч. [90,92-94]; у фосфінах  $\text{XPCF}_3$  - від -66.5 ( $\text{X=F}$ ) до -51.3 ( $\text{X=CN}$ ) м.ч.

В дифлуорометилсульфідах  $\text{ArSCHF}_2$   $\delta_{\text{F}} \approx -120$  м.ч.,  $\delta_{\text{H}} = 6.5 - 6.7$  м.ч.,  $^2J_{\text{HF}} = 60$  Гц [8,64]; а у флуорометилсульфідах  $\text{ArSCH}_2\text{F}$   $\delta_{\text{F}}$  досягає -186 м.ч.,  $\delta_{\text{H}} = 5.6 - 5.8$  м.ч.,  $^2J_{\text{HF}} = 60$  Гц [8,17].

У спектрі 1,1-дифлуоро-2-фенілтіоетену зсуви ядер флуору становлять -76.1 і -79.6 м.ч. при КССВ між ними 19.2 Гц. У спектрі 1,1,2-трифлуоро-2-фенілтіоетену зсуви цис- і транс-атомів флуору

складають відповідно  $-106.7$  і  $-88.4$  м.ч., а гемінального флуору  $-149.6$  м.ч. [70].

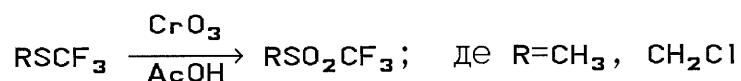
### І.3. Хімічні властивості моно- та поліфлуоралкілсульфідів.

Усі хімічні реакції даного класу сполук можна розділити на дві великі групи – 1) перетворення, пов'язані зі зміною валентного стану сірки, та 2) реакції, при проведенні яких валентний стан сірки не змінюється.

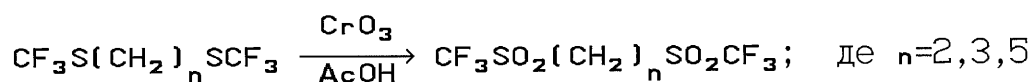
#### І.3.1. Окислення поліфлуоралкілсульфідів.

Флуоралкілсульфіди, як і більшість органічних сульфідів, можуть бути окислені сильними окисниками до сульфонів; у багатьох випадках, при проведенні реакції у м'яких умовах або з менш енергійними реагентами вдається зупинити процес окислення на стадії утворення сульфоксиду.

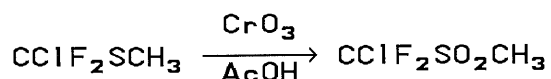
Трифлуорометилалкілсульфіди окислюються хромовим ангідридом у розчині льодяної оцтової кислоти при температурі  $95^{\circ}\text{C}$ ; реакції тривають від 15 хв до однієї години [25,34,88]:



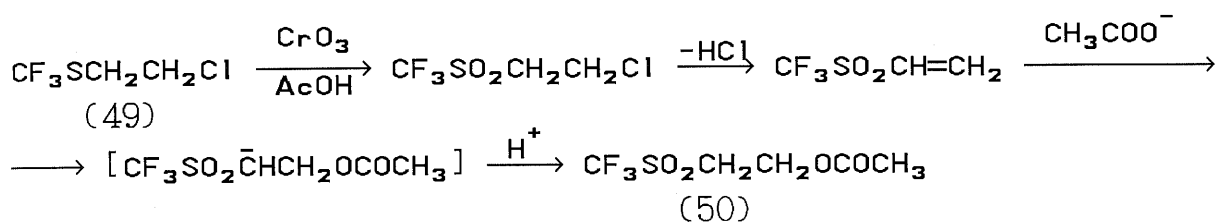
Цим же методом було окислено [88] біс(трифлуорометилтіо)алкани (47) з утворенням відповідних біс-сульфонів (48):



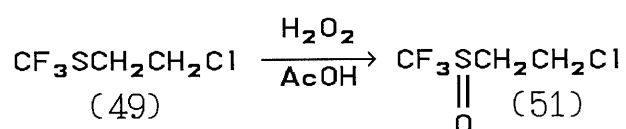
а також сульфіді з іншими флуоралкільними замісниками [25]:



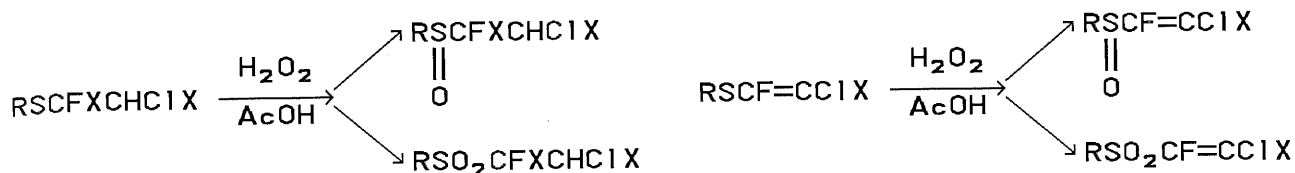
Однак окислити пентафлуородиметилсульфід за цим методом не вдалось. При окисленні ж трифлуорометил- $\beta$ -хлоретилсульфїда (49) було несподівано одержано трифлуорометил- $\beta$ -ацетоксисульфон (50) [34], очевидно, внаслідок дегідрохлорування утвореного  $\beta$ -хлоретилсульфона під дією ацетатів калію чи хрому з наступним нуклеофільним приєднанням оцтової кислоти:



При окисленні сульфїду (49) пероксидом водню в оцтовій кислоті було одержано сульфоксид (51):



Окисленням хлорфлуороетилалкілсульфїдів пероксидом водню в оцтовій кислоті можна отримати відповідні сульфоксиди або сульфони, в залежності від температури проведення реакції і співвідношення реагентів. Такі ж результати одержано при окисленні відповідних хлорфлуоровінілалкілсульфїдів [78]:

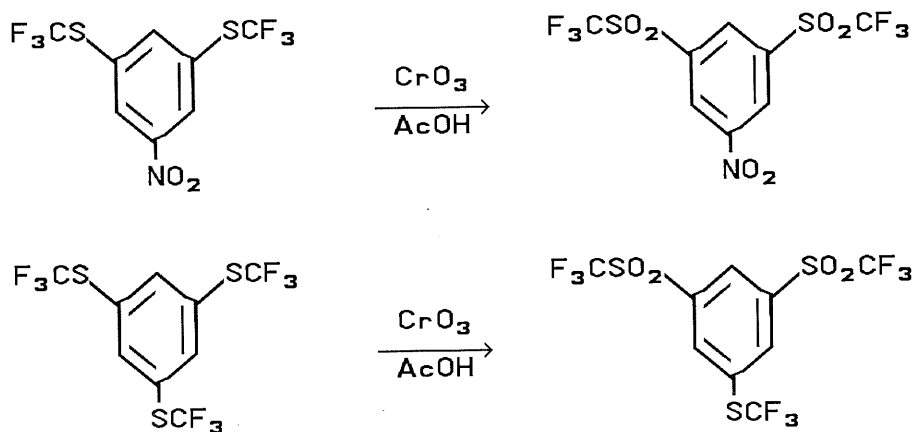


де  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7$ ;  $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$

При нагріванні розчину до  $40\text{--}45^\circ\text{C}$  і співвідношенні реагентів  $\approx 1:1$  з невеликим надлишком пероксиду утворюються сульфоксиди, а при температурі реакційної суміші  $75\text{--}80^\circ\text{C}$  і великому надлишку окисника (4:1) відбувається окислення до сульфонів.

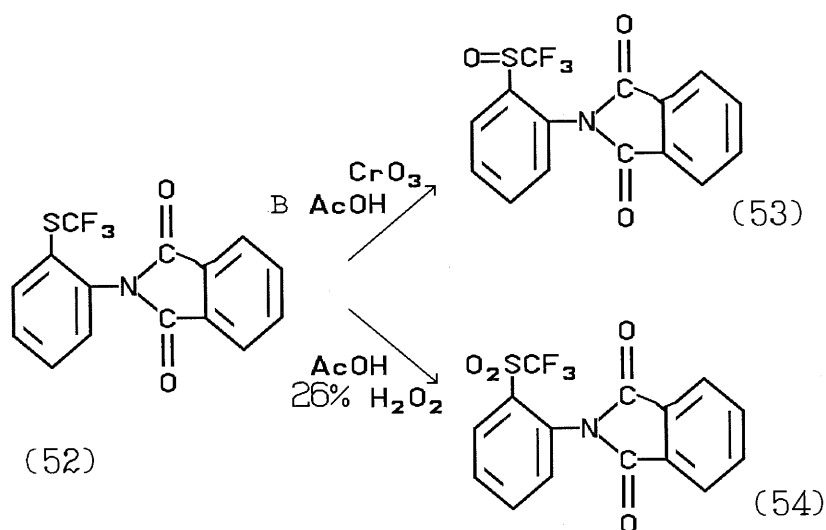
Арилтрифлуорометилсульфіди окислюються до сульфонів різними окисниками –  $\text{CrO}_3$  або  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{AcOH}$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) чи  $\text{CrO}_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{CF}_3\text{COOH}$  і т.д. При цьому часто утворюється нероздільна суміш сульфїду, сульфоксиду і сульфону. Вибір окисника і умов проведення реакції також залежить від наявності в ароматичному ядрі замісників, що також здатні окислюватись.

Найчастіше для одержання арилтрифлуорометилсульфонів використовують хромовий ангідрид в оцтовій і сірчаній кислотах. Так було отримано сполуки, що містять в бензольному кільці дві [41,95,96] і три [41,56]  $\text{SO}_2\text{CF}_3$ -групи:

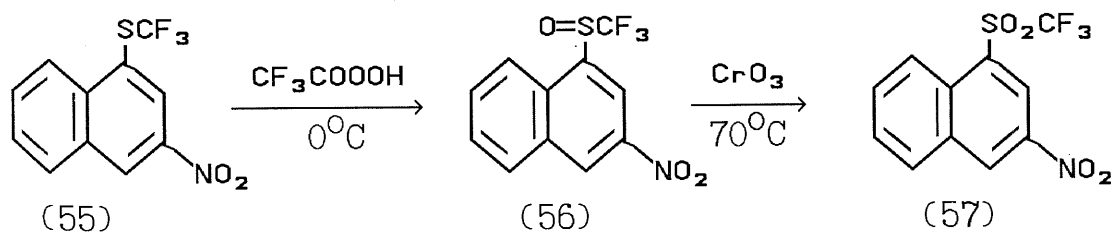


Окислення о-фталімідофенілтрифлуорометилсульфіда (52) 26%-ним

$\text{H}_2\text{O}_2$  в оцтовій кислоті при температурі  $95^\circ\text{C}$  дозволяє одержати відповідний сульфоксид (53), а дія хромового ангідриду в оцтовій кислоті - сульфон (54) [22]. Метод придатний для одержання також о-аміно- і о-нітропохідних фенілтрифлуорометилсульфоксида і -сульфона після гідролізу фталіміду:

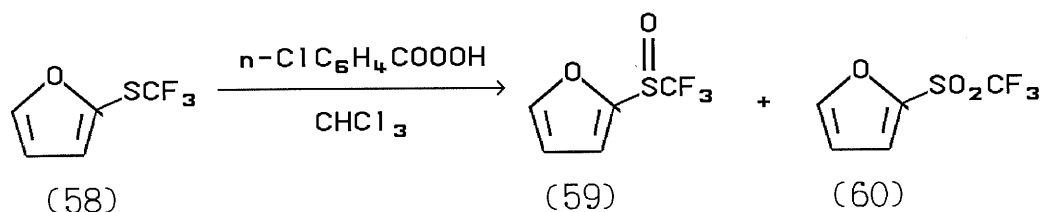


Окислення 1-трифлуорометилтіо-3-нітронафталіну (55) трифлуоронадоцтовою кислотою при  $0^\circ\text{C}$  дає сульфоксид (56), подальше окислення якого хромовим ангідридом в оцтовій кислоті при  $70^\circ\text{C}$  призводить до утворення сульфона (57) [97]. При спробі безпосереднього окислення вихідного сульфіда дією хромового ангідриду в оцтовій кислоті або трифлуоронадоцтової кислоти при  $70^\circ\text{C}$  відбувається деструкція нафталінового ядра.

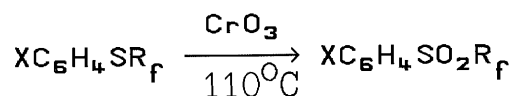


Для окислення 2-трифлуорометилтіофурану (58) можна використати

м-хлорпербензойну кислоту [31]. При цьому утворюється суміш сульф-оксида (59) і сульфона (60), які були розділені хроматографічно:

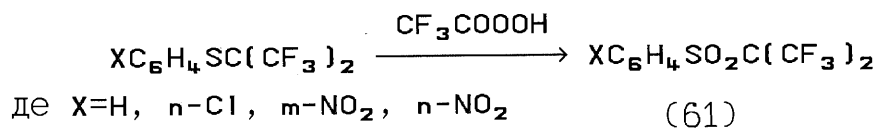


Арилперфлуоралкілсульфіди з нормальними або розгалуженими поліфлуоралкільними радикалами окислюють переважно так само, як перші представники ряду  $-\text{ArSCF}_3$ , дією  $\text{CrO}_3$  в оцтовій кислоті [49,69,98]:

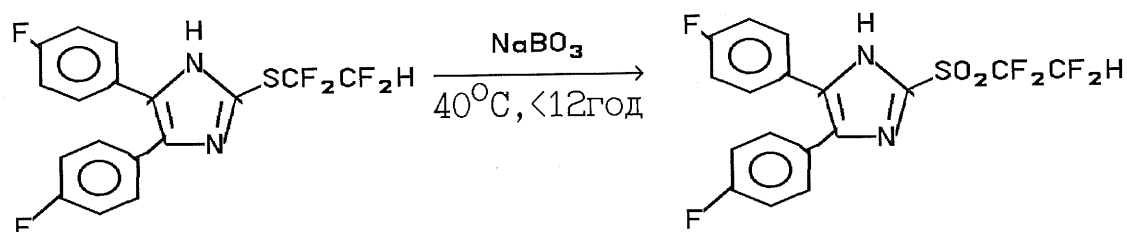


де  $\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{F}_7$ ,  $i\text{-C}_3\text{F}_7$ ,  $\text{CFCICF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CFCICFCI}_2$  і т.д.  
 $\text{X} = \text{H}$ , 3-F, 4-F, 4-Cl, 3-COOC $\text{H}_3$ , 4-COOC $\text{H}_3$

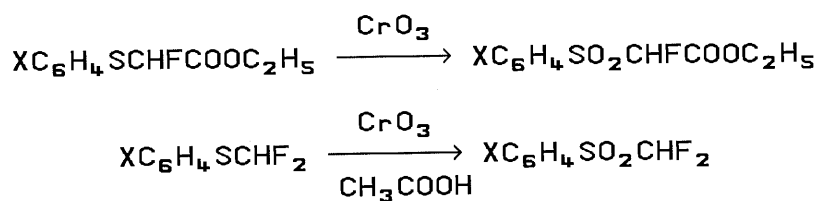
Арилперфлуоро-трет.-бутилсульфіди окислюються важче, ніж сульфідиди, що містять н- та ізо-перфлуоралкільні групи; це пов'язано з більшою електроноакцепторністю розгалуженого перфлуоралкільного замісника. Зокрема,  $n$ -хлорфенілперфлуоро-трет.-бутилсульфід при нагріванні з надлишком 30%-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{AcOH}$  дає лише  $\approx 20\%$  відповідного сульфона, а  $n$ -нітрофенілперфлуоро-трет.-бутилсульфід не окислюється навіть при нагріванні з  $\text{CrO}_3$  за умов повного окислення  $n$ -нітрофенілтрифлуорометилсульфіда [68]. Арилперфлуоро-трет.-бутилсульфони (61) вдалось одержати з виходами 81-89% при окисленні арилперфлуоро-трет.-бутилсульфідів трифлуоронадоцтовою кислотою:



Для м'якого окислення деяких гетероциклічних поліфлуоралкілсульфідів було запропоновано використовувати перборат натрію [99]:

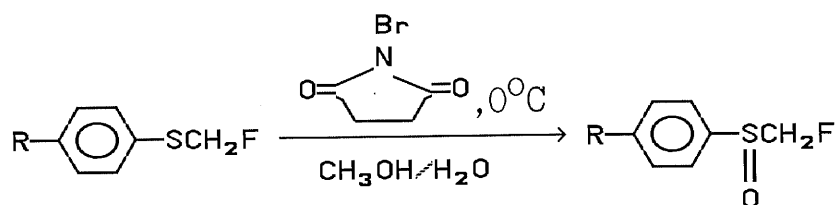


Флуоралкілсульфіди, що містять у  $\alpha$ -положенні атом водню, також окислюються до сульфонів дією  $\text{CrO}_3$  в оцтовій кислоті [51,100,101]:



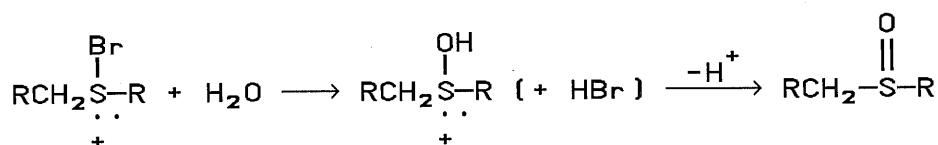
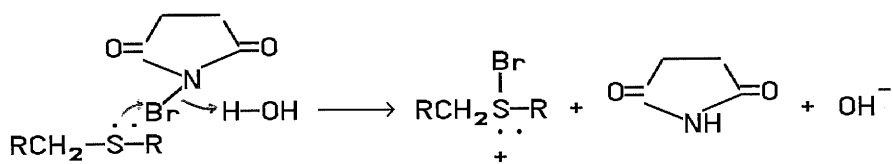
де  $\text{X}=\text{H}$ , 3-F, 4-F, 3- $\text{CH}_3$ , 4-Cl, 4-Br, 2- $\text{NO}_2$ , 4- $\text{NO}_2$

Арилфлуорометилсульфіди було окислено до сульфоксидів з добрими виходами (>90%) дією N-бромсукциніміду в 70%-ному метанолі або тетрагідрофурані при температурі  $0^{\circ}\text{C}$  [17]:

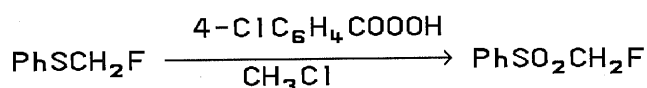


де  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ , Cl,  $\text{NO}_2$

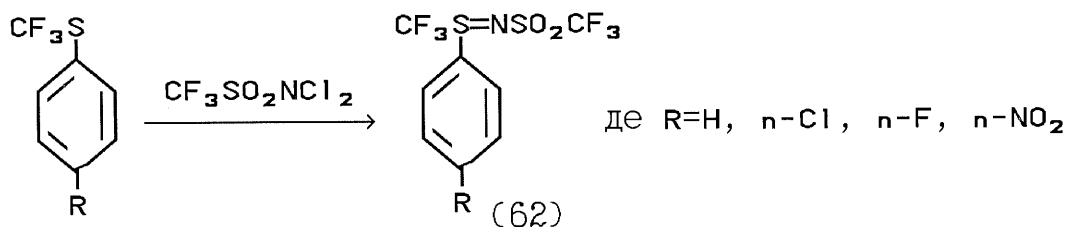




Ті ж сполуки можна окислити до сульфонів дією м-хлорнадбензойної кислоти в  $\text{CHCl}_3$  з виходом до 93% [15]:

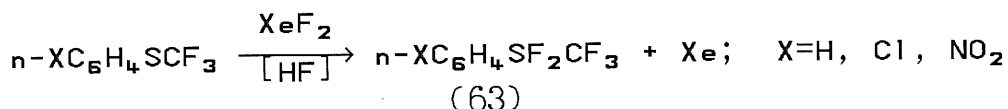


Нещодавно було відкрито реакцію окислювального імінування трифлуорометилсульфідів при їхній взаємодії з дихлорамідом трифлуорометансульфокислоти [102]. При цьому утворюються N-трифлуорометилсульфоніл-S-трифлуорометил-S-арилсульфіміди (62). Реакція йде при кімнатній температурі на протязі від двох-трьох днів (феніл-, n-хлорфеніл- та n-флуорофенілсульфід) до десяти днів (n-нітрофенілсульфід).

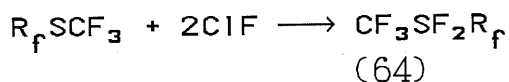


Вихід продуктів - 92-97%. З натрійхлор- і дихлорамідами арилсульфокислот провести реакцію не вдалось.

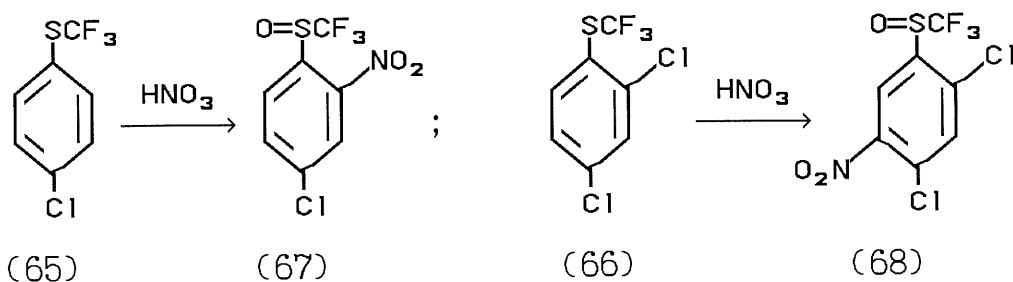
Арилтрифлуорометилсульфідиди під дією флуориду ксенону в присутності слідів флуороводню перетворюються на арилтрифлуорометилдифлуоросульфурани (63) [103]:



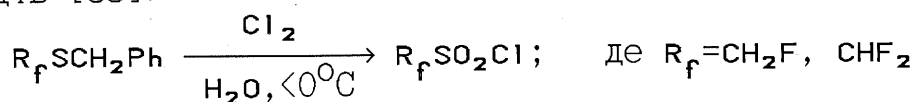
Перфлуородіалкілдіфлуоросульфурани (64) можна одержати дією флуориду хлору на відповідні сульфіді при поступовому підвищенні температури від  $-78^\circ$  до  $+25^\circ\text{C}$  [104]:



Окремо слід виділити реакції, в яких окислення сульфідної сірки супроводжується іншими змінами в молекулі. Наприклад, відома реакція окислювального нітрування арилтрифлуорометилсульфідів [105]. При кип'ятінні фенілтрифлуорометилсульфіда на протязі декількох годин з азотною кислотою утворюється 85-90% мета- і біля 5% пара-нітрофенілтрифлуорометилсульфоксидів. Нітрування 4-хлорфеніл- та 2,4-дихлорфенілтрифлуорометилсульфідів (65) та (66) дає відповідно 3-нітро-4-хлор- і 5-нітро-2,4-дихлорфенілтрифлуорометилсульфоксиди (67) і (68).

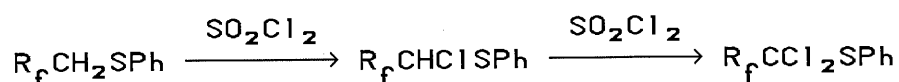
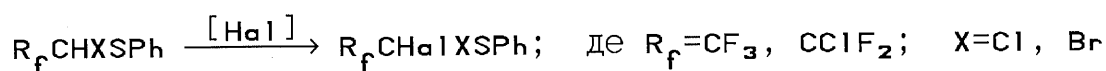


При пропусканні струменя хлору через емульсію флуорометил- чи діфлуорометилбензилсульфідів при температурі від  $-5^\circ\text{C}$  до  $0^\circ\text{C}$  відбувається окислювальне хлорування з утворенням відповідних сульфохлоридів [65]:



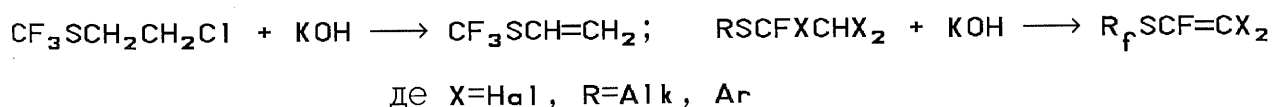
### 1.3.2. Реакції без зміни валентного стану сірки.

$\alpha$ -Атоми водню в поліфлуоралкілтіогрупах можуть бути заміщені на атоми хлору чи бром у дію сульфурилхлориду, N-хлор- чи N-бромсукциніміду. При хлоруванні 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфідів можна замістити на хлор один або два атоми водню, в залежності від співвідношення реагентів [70]:

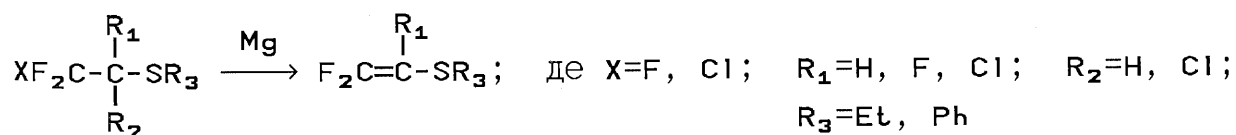


До цієї ж групи реакцій можна віднести також флуорування  $\alpha$ -H- і  $\alpha$ -Cl-сульфідів, що було розглянуто в 1 розділі огляду.

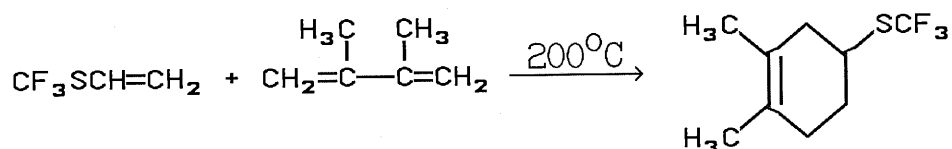
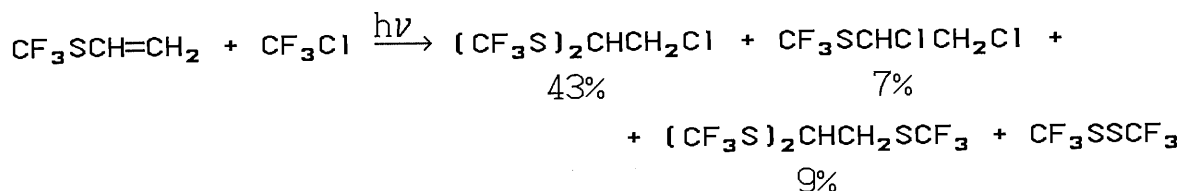
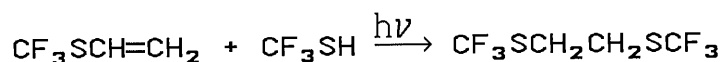
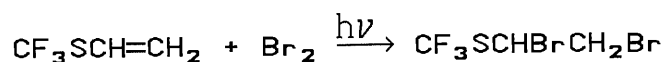
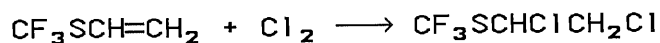
Сульфідиди, що містять атоми водню і галогену в сусідніх положеннях алкільного радикалу, дегідрогалогенуються під дією луку [27,78,88]. Це - один з методів одержання флуоровмісних вінілсульфідів:



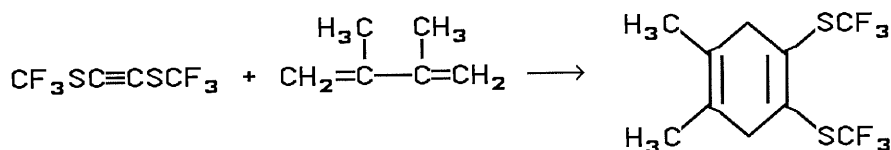
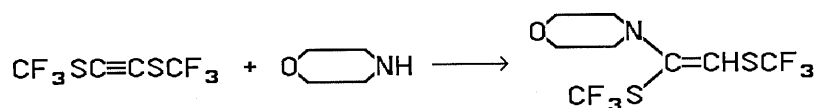
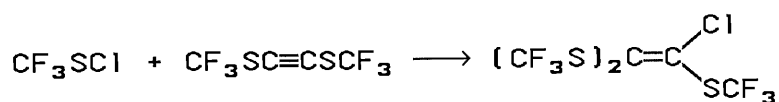
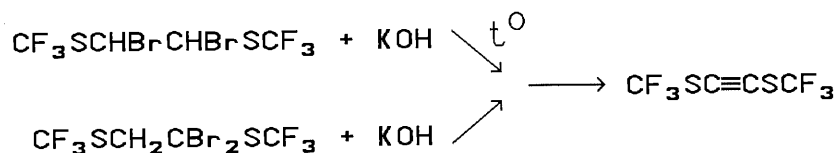
Вінілсульфідиди можна також одержати дегалогенуванням під дією активного металу [70]:



Вінілсульфідиди вступають в реакції приєднання [88] і циклоприєднання, що дає змогу переходити до інших різноманітних сульфідів:

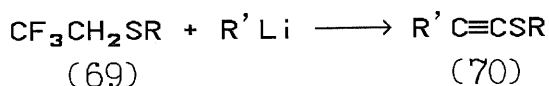


Дегідрогалогенуванням  $\alpha, \beta$ -дигідро- $\alpha, \beta$ -дигалогенсульфідів можна одержати ацетиленсульфіди, що здатні легко вступати в реакції приєднання з електрофільними, як і з нуклеофільними реагентами [88]:



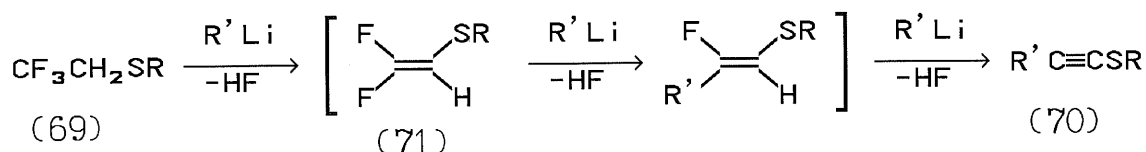
Дегідрофлуорування 2,2,2-трифлуороетилсульфідів (69) дією літіїорганічних сполук призводить до утворення ацетиленів (70). Так

можна отримувати різні типи ацетиленсульфідів [106]:

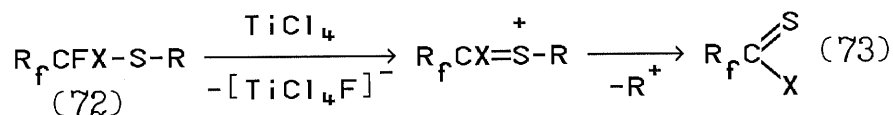


де  $\text{R}' = \text{H}-\text{C}_4\text{H}_9, \text{i}-\text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_5$

Наведений авторами механізм реакції полягає на приєднанні  $\text{R}'\text{Li}$  до утвореного в результаті дегідрофлуорування сульфіда (69) дифлуоролефіну (71) і відщеплення  $\text{LiF}$  та  $\text{HF}$ :

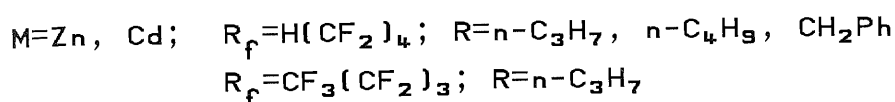
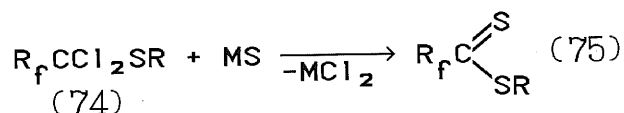


$\alpha$ -хлор- і  $\alpha$ -бромперфлуоралкілсульфіді (72) можуть служити вихідними сполуками для одержання перфлуоротіоалканоїлгалогенідів (73) [107]. Реакція відбувається при дії на відповідний сульфід тетрахлориду чи флуориду титану або хлорсульфонової кислоти і проходить через відщеплення галогену під дією кислоти Льюїса з утворенням іону сульфонію, від якого потім відщеплюється карбокатион:



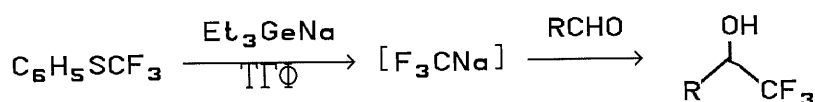
де  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{Cl}, \text{CF}_2\text{Br}$ ;  $\text{R} = \text{PhCH}_2, \text{CH}_3$

1,1-Дихлорполіфлуоралкілпропіл (бутил, бензил)сульфіді (74) реагують з сульфідами цинку чи кадмію, утворюючи тіоетери поліфлуоралкантіонкарбонових кислот (75) [108]. Реакція відбувається при кип'ятінні в ацетонітрилі на протязі 6 годин, при цьому виходи досягають 70-75% :



Очевидно, утворення дитіоетерів відбувається завдяки координації атомів цинку чи кадмію з хлором, що полегшує нуклеофільне заміщення.

Фенілтрифлуорометилсульфід є вигідним завдяки своїй дешевизні і стабільності агентом для нуклеофільного трифлуорометилування [109]. Даний сульфід може активуватись у присутності деяких аніонів, утворюючи трифлуорометилкарбаніон. Для цієї мети придатним виявився герміл-аніон, що активно взаємодіє з атомом сірки; його джерелом є  $\text{Et}_3\text{GeNa}$ :



де  $\text{R} = \beta\text{-Nph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, \text{Ph-CH=CH-}, \text{C}_9\text{H}_{13}\text{-CH=CH-}$  і т.д.

Важливим фактором для даної реакції є температура; реакція проходить при  $-60^\circ\text{C}$  з виходом 92%. Вихід значно знижується при підвищенні і при пониженні температури, очевидно при вищій температурі іон  $\text{F}_3\text{C}^+$  нестійкий, а при нижчій він не утворюється. Такі джерела герміл-аніонів, як  $\text{PhEt}_2\text{GeNa}$ ,  $\text{Ph}_3\text{GeNa}$ ,  $i\text{-Pr}_3\text{GeNa}$  виявились непридатними через стеричні затруднення.

Таким чином, властивості поліфлуоралкілсульфідів, пов'язані зі зміною валентного стану сірки, вивчено і описано в літературі досить повно і різнобічно, на відміну від реакцій, що зачіпають поліфлуоралкільний ланцюг. Особливо звертає на себе увагу брак

інформації про хімічні властивості  $\alpha$ -гідрополіфлуоралкілсульфідів; у той час як синтетичні можливості, що впливають з наявності у їхніх молекулах сусідніх груп  $\text{CH}_2$  і  $\text{CF}_2$ , робить їхнє вивчення важливим і актуальним.

## РОЗДІЛ II

1,1-ДИГІДРОПОЛІФЛУОРАЛКІЛСУЛЬФІДИ, -СУЛЬФОКСИДИ, -СУЛЬФОНИ  
ТА РЕАКЦІЇ ЇХНЬОГО ДЕГІДРОФЛУОРУВАННЯ

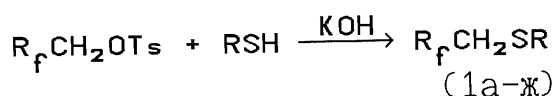
Наведені в літературному огляді дані свідчать, що найбільш дослідженими серед флуоровмісних сульфідів є перфлуоралкілпохідні.  $\alpha$ -Гідрополіфлуоралкілсульфіди, хоча і досліджені меншою мірою, проте, безумовно, можуть мати різноманітні синтетичні застосування як вихідні сполуки при одержанні флуоровмісних сульфокислот [110], тіоацетиленів [106]. Як правило, для цих синтезів використовуються 1,1-дигідро-2,2,2-трифлуороетилсульфіди. Хімія

1,1-дигідрополіфлуороалкілсульфідів, що містять довший поліфлуороалкільний замісник, не досліджена. Разом з тим поєднання в молекулі сульфиду  $\alpha$ -протонів, перфлуороалкільного замісника, атома двовалентної сірки і здатної до перетворень алкільної групи, безумовно, дозволяє передбачити широкі синтетичні можливості цих сполук. Зокрема, відщеплення однієї або двох молекул флуористого водню від молекули 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфиду під дією основних реагентів може призвести до утворення нових поліфлуоровмісних олефінів або ацетиленів. Використання продуктів окислення 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфідів (сульфоксидів, сульфонів) для цієї реакції повинно привести до відповідних флуоровмісних ненасичених сульфоксидів або сульфонів.

В даному розділі основну увагу приділено вивченню перетворень  $\alpha, \alpha, \omega$ -тригідрополіфлуоралкілсульфідів (1а-ж) і відповідних сульфоксидів (2,3а-в) і сульфонів (5а-г), що відбуваються під дією основ.



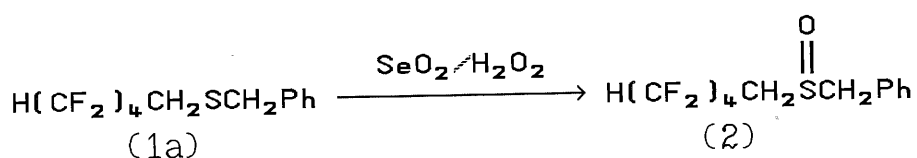
Сульфїди (1) утворюються при реакції тиолів та тїофенолїв з тозилатами вїдповїдних полїфлуоровмїсних спиртїв у присутностї лугу в ДМСО (див. р. [27]).



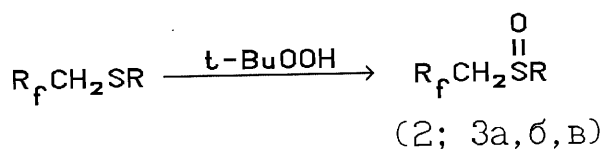
де  $R_f = (CF_2)_4H$ ,  $R = CH_2C_6H_5$  (а);

$R_f = (CF_2)_2H$ ,  $R = C_2H_5$  (б),  $H-C_3H_7$  (в),  $H-C_4H_9$  (г),  $C_6H_5$  (д),  
 $CH_2C_6H_5$  (е),  $C_6H_4CH_3$  (ж)

Наявнїсть полїфлуороалкїльної групи, вїддїленої вїд атома сїрки метиленовим ффрагментом, не справляє їстотного впливу на окислення сульфїдїв (1). Подїбно до вїдомих перфлуорованих дїалкїлсульфїдїв, сполуки (1) легко окислюються дїоксидом селену до сульфоксидїв. Зокрема, при реакції сульфїду (1а) з суспензією  $SeO_2$  в етанолї у присутностї пероксиду водню утворюється сульфоксид (2):



Окислення сульфїдїв (1) до сульфоксидїв вїдбувається також при кип'ятїнні з трет.-бутилгїдропероксидом у розчинї хлорофрму:



де  $R_f = (CF_2)_4H$ ,  $R = CH_2C_6H_5$  (2);

$R_f = (CF_2)_2H$ ,  $R = H-C_4H_9$  (3а),  $C_6H_5$  (3б),  $CH_2C_6H_5$  (3в).

Таблиця 2.1

Виходи, константи і данні елементного аналізу сульфідів (1а-ж).

N спо- лу- ки.	Ви- хід, %	Т. пл., °C (р-ник для крис- таліза- ції); Т. кип. (тиск, мм рт. ст.	Виявлено, %			Формула	Обчислено, %		
			С	Н	С		С	Н	С
1а	40	94-96 (0.05)	42.68	3.01	9.62	$C_{12}H_{10}F_8S$	42.61	2.98	9.48
1б	74	118-121 (760)	34.22	4.81	17.93	$C_5H_8F_4S$	34.08	4.58	18.20
1в	86	145-147 (760)	37.98	5.67	16.54	$C_6H_{10}F_4S$	37.89	5.30	16.86
1г	80	150-152 (760)	40.87	5.64	15.23	$C_7H_{12}F_4S$	41.16	5.92	15.70
1д	77	59-61 (0.07)	47.62	3.10	15.03	$C_9H_8F_4S$	48.21	3.60	14.30
1е	82	65-67 (0.06)	50.76	4.56	13.59	$C_{10}H_{10}F_4S$	50.41	4.23	13.46
1ж	61	62-63 (0.06)	50.53	4.44	13.55	$C_{10}H_{10}F_4S$	50.41	4.23	13.46

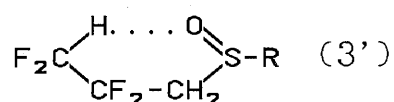
Таблиця 2.2  
Параметри спектрів ЯМР сульфідів (1а-ж).

№ сполуки	Спектр ПМР, $\delta$ , м.д., ( $\text{CDCl}_3$ )	Спектр ЯМР $^{19}\text{F}$ , $\delta$ , м.д., ( $\text{CDCl}_3$ )
1а ( $\text{CD}_3$ ) $\text{CO}$ ( $\text{CD}_3$ )	7.27 м ( $5\text{H}$ , $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.74 т.т ( $1\text{H}$ , $\text{CHF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{HF}}$ 51.6, $^3\text{J}_{\text{HF}}$ 5.2 Гц), 3.74 с ( $2\text{H}$ , $\text{CH}_2$ ), 2.89 т ( $2\text{H}$ , $\text{CF}_2\text{CH}_2$ , $^3\text{J}_{\text{HF}}$ 17.4 Гц)	-114.01, -126.14, -130.89 м ( $2\text{F}$ , $\text{CF}_2$ ), -138.48 д.м ( $2\text{F}$ , $\text{CF}_2\text{H}$ , $^2\text{J}_{\text{FH}}$ 51.6 Гц)
1б	5.87 т.т ( $1\text{H}$ , $\text{CHF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{HF}}$ 53.8, $^3\text{J}_{\text{HF}}$ 6.1 Гц), 2.84 т ( $2\text{H}$ , $\text{CF}_2\text{CH}_2$ , $^3\text{J}_{\text{HF}}$ 16.2 Гц), 2.56 к ( $2\text{H}$ , $\text{CH}_2$ ), 1.16 т ( $3\text{H}$ , $\text{CH}_3$ )	-116.50 м ( $2\text{F}$ , $\text{CF}_2$ ), -138.47 д.м ( $2\text{F}$ , $\text{CF}_2\text{H}$ , $^2\text{J}_{\text{FH}}$ 51.9 Гц)
1в	5.93 т.т ( $1\text{H}$ , $\text{CHF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{HF}}$ 53.3, $^3\text{J}_{\text{HF}}$ 5.9 Гц), 2.95 т ( $2\text{H}$ , $\text{CF}_2\text{CH}_2$ , $^3\text{J}_{\text{HF}}$ 15.1 Гц), 2.60 т ( $2\text{H}$ , $\text{CH}_2$ ), 1.56 м ( $2\text{H}$ , $\text{CH}_2$ ), 0.94 т ( $3\text{H}$ , $\text{CH}_3$ ).	-116.23 м ( $2\text{F}$ , $\text{CF}_2$ ), -138.11 д.м ( $2\text{F}$ , $\text{CF}_2\text{H}$ , $^2\text{J}_{\text{FH}}$ 53.3 Гц)
1г	5.92 т.т ( $1\text{H}$ , $\text{CHF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{HF}}$ 53.5, $^3\text{J}_{\text{HF}}$ 5.2 Гц), 2.95 т ( $2\text{H}$ , $\text{CF}_2\text{CH}_2$ , $^3\text{J}_{\text{HF}}$ 14.2 Гц), 2.60 т ( $2\text{H}$ , $\text{CH}_2$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 1.52 м ( $2\text{H}$ , $\text{CH}_2$ ), 1.35 м ( $2\text{H}$ , $\text{CH}_2$ ), 0.86 т ( $3\text{H}$ , $\text{CH}_3$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 6.9 Гц).	-116.41 м ( $2\text{F}$ , $\text{CF}_2$ ), -138.41 д.м ( $2\text{F}$ , $\text{CF}_2\text{H}$ , $^2\text{J}_{\text{FH}}$ 53.5 Гц)

Продовження таблиці 2

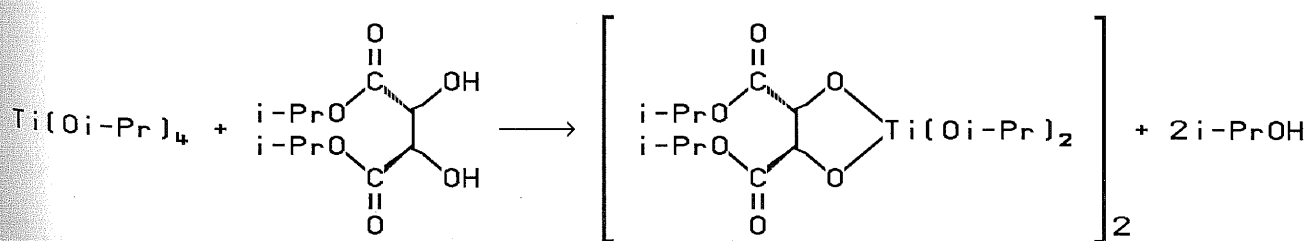
N спо- луки	Спектр ПМР, $\delta$ , м.д., ( $\text{CDCl}_3$ )	Спектр ЯМР $^{19}\text{F}$ , $\delta$ , м.д., ( $\text{CDCl}_3$ )
1д	7.41-7.15 м ( $5\text{H}$ , $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.79 т.т ( $1\text{H}$ , $\text{CHF}_2$ , $^2J_{\text{HF}}$ 53.5, $^3J_{\text{HF}}$ 5.0 Гц), 3.30 т ( $2\text{H}$ , $\text{CF}_2\text{CH}_2$ , $^3J_{\text{HF}}$ 15.8 Гц).	-116.27 м ( $2\text{F}$ , $\text{CF}_2$ ), -137.77 д.м ( $2\text{F}$ , $\text{CF}_2\text{H}$ , $^2J_{\text{FH}}$ 53.5 Гц)
1е	7.41 м ( $5\text{H}$ , $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.01 т.т ( $1\text{H}$ , $\text{CHF}_2$ , $^2J_{\text{HF}}$ 51.9, $^3J_{\text{HF}}$ 5.0 Гц), 3.88 с ( $2\text{H}$ , $\text{CH}_2$ ), 2.92 т ( $2\text{H}$ , $\text{CF}_2\text{CH}_2$ , $^3J_{\text{HF}}$ 16.4 Гц)	-115.97 м ( $2\text{F}$ , $\text{CF}_2$ ), -138.19 д.м ( $2\text{F}$ , $\text{CF}_2\text{H}$ , $^2J_{\text{FH}}$ 51.9 Гц)
1ж	7.41, 7.13 д.м ( $4\text{H}$ , $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.97 т.т ( $1\text{H}$ , $\text{CHF}_2$ , $^2J_{\text{HF}}$ 53.3, $^3J_{\text{HF}}$ 5.1 Гц), 3.65 т ( $2\text{H}$ , $\text{CF}_2\text{CH}_2$ , $^3J_{\text{HF}}$ 14.7 Гц), 2.25 с ( $3\text{H}$ , $\text{CH}_3$ ).	-115.55 м ( $2\text{F}$ , $\text{CF}_2$ ), -137.44 д.м ( $2\text{F}$ , $\text{CF}_2\text{H}$ , $^2J_{\text{FH}}$ 53.3 Гц)

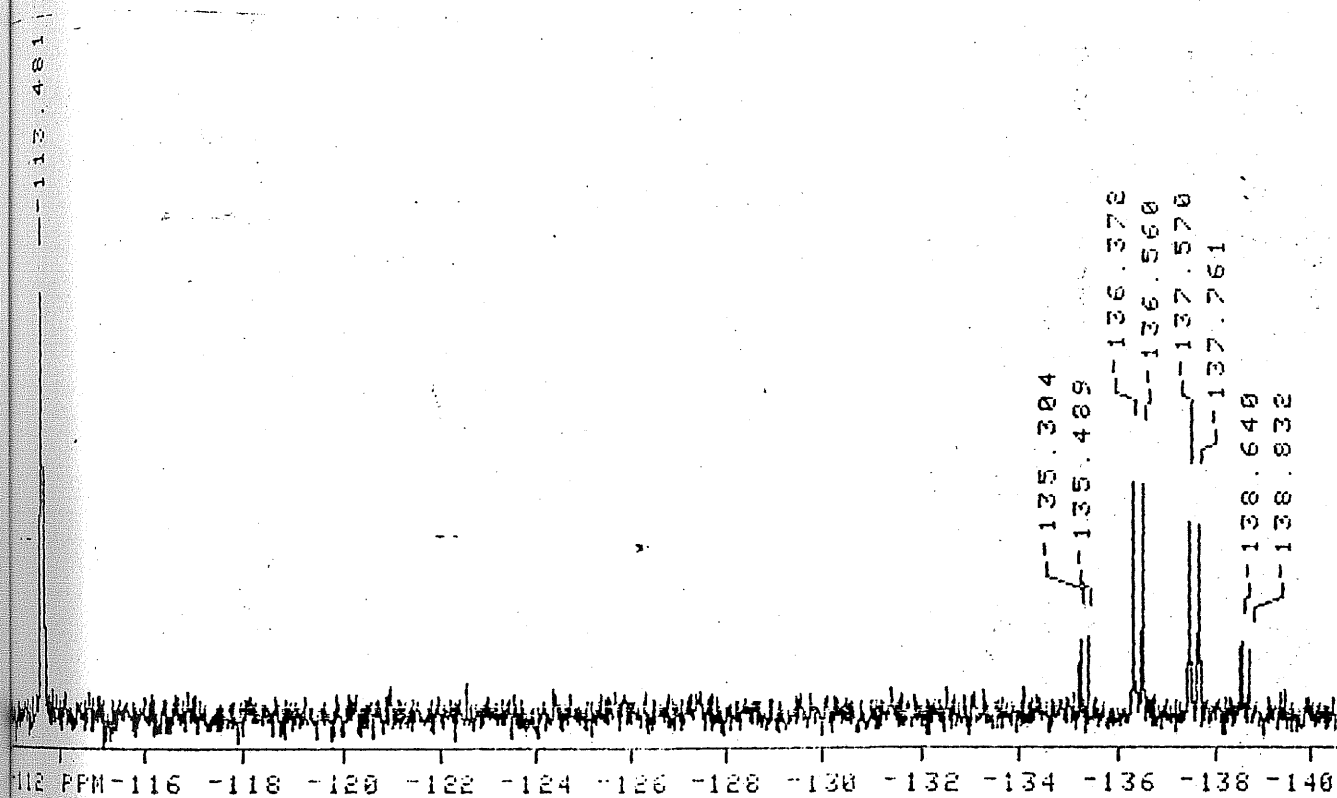
Цікаво відзначити, що діастереотопність атомів фтору кінцевої дифлуорометильної групи проявляється у сульфоксидах (3а-в), на відміну від (2) з октафлуоропентильним замісником, у вигляді АВ-системи у спектрі ЯМР  $^{19}\text{F}$  (див. мал. 2.1). Можливим поясненням цього факту може стати припущення про реалізацію у розчинах сульфоксидів (3) шестичленного перехідного стану (3') за рахунок водневого зв'язку між сульфоксидним атомом кисню і протоном  $\text{HCF}_2$ -групи:



трет.-Бутилгідропероксид у присутності хірального комплексу чотиривалентного титану ми спробували застосувати для асиметричного окислення сульфїду з одержанням оптично активного сульфоксиду.

Хіральні сульфоксиди знаходять усе ширше застосування в асиметричному синтезі [111], а також у фармацевтичній промисловості, зокрема як проміжні продукти у багатостадійному синтезі біологічно активних сполук [112]. Одним з найзручніших методів синтезу оптично активних сульфоксидів є асиметричне окислення прохіральних сульфїдів гідропероксидами у присутності різних типів оптично активних комплексів чотиривалентного титану [113-117]. При цьому найчастіше застосовується комплекс, одержаний реакцією тетраізопропоксиду титану з R,R-діетил- чи -диізопропілтартратом за методом, запропонованим Фінном і Шарплесом [118]:

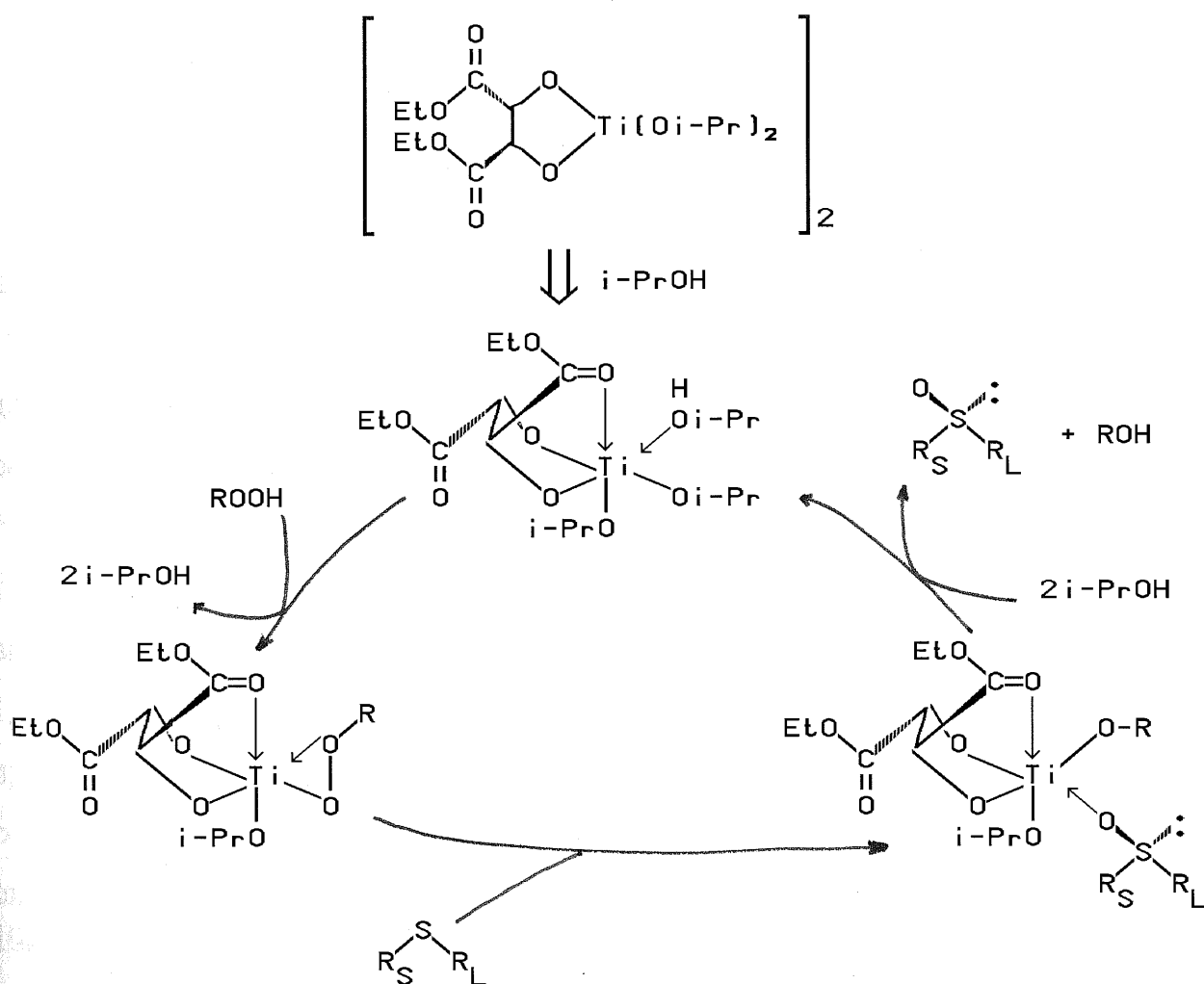




Малюнок 2.1 Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  сполуки (36) (200 МГц,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ).

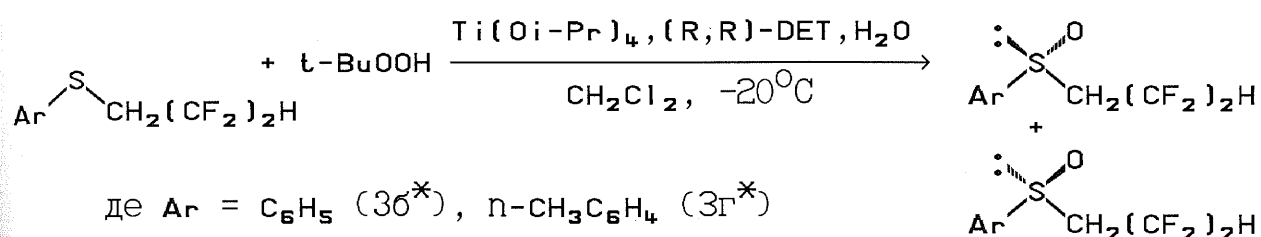
і модифікований водою чи 2-пропанолом [115-117] у різних співвідношеннях.

Механізм енантіоселективного окислення сульфідів остаточно не з'ясований; одна з можливих схем реакції з використанням каталітичної кількості комплексу  $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4/(\text{R,R})\text{-(DET)}/\text{i-PrOH}$  1:4:4 запропонована Ж. -М. Брунелем і Г.Б. Каганом у [116]:



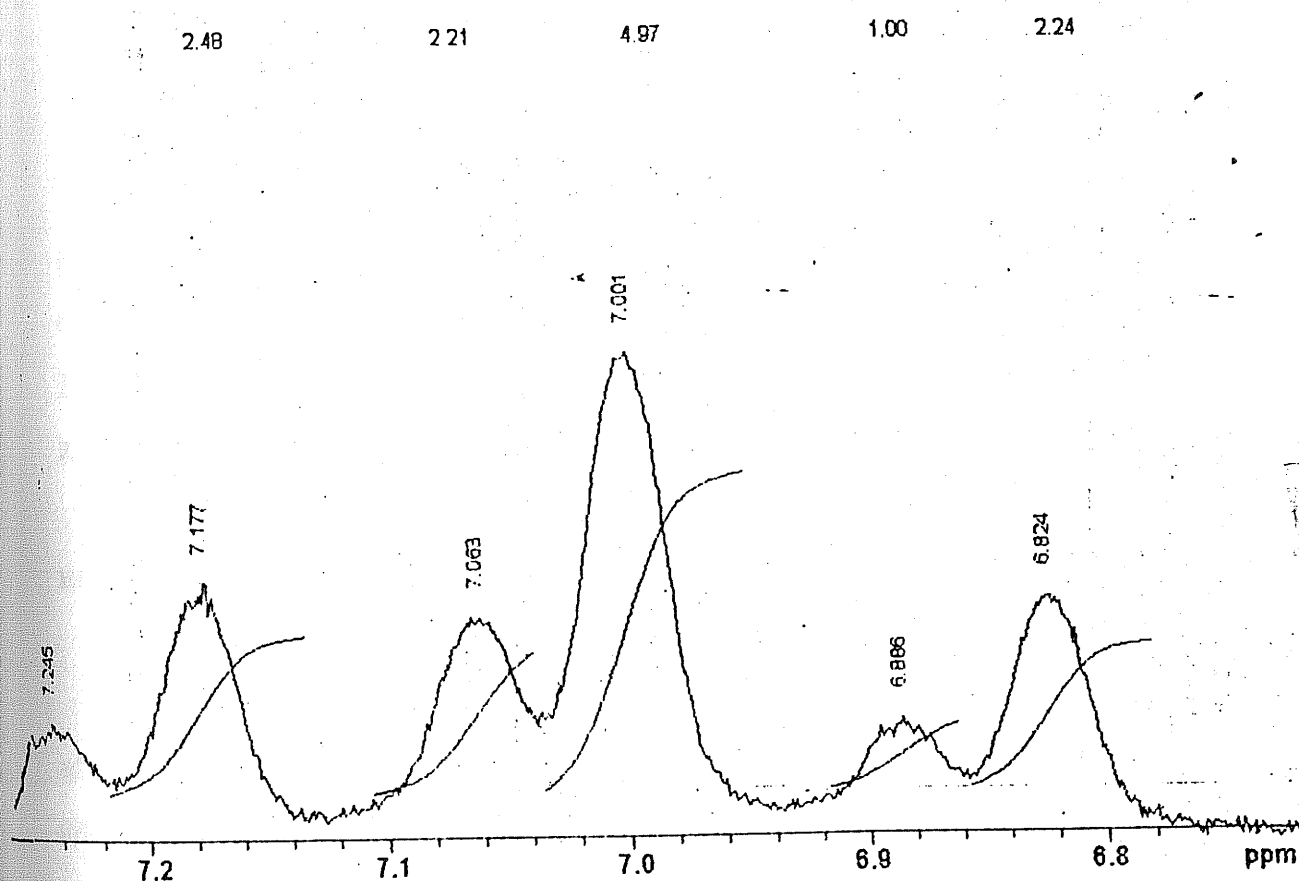
Цими ж авторами вивчено окислення метиларилсульфідів  $\text{ArSMe}$ , де  $\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $n\text{-Ti}$ ,  $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  $1\text{-Nph}$ ,  $2\text{-Nph}$ ,  $\text{Bn}$  і т.д. [115] комплексом  $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4/(\text{R,R})\text{-(DET)}/\text{H}_2\text{O}$  1:2:1 з виходом від 51 до 87% і

енантімерним надлишком від 77.5 до 99.5%. Ми спробували застосувати цей метод для одержання оптично активних поліфлуоралкілсульфоксидів. Як окисник при цьому використовували трет-бутилгідропероксид:



Реакцію проводили при температурі  $-20^\circ\text{C}$  на протязі 16 год, продукт очищували хроматографією на силікагелі. Хімічний вихід очищеного 2,2,3,3-тетрафлуоропропілфенілсульфоксиду ( $3\text{б}^*$ ) при цьому не перевищував 45%, а 2,2,3,3-тетрафлуоропропіл-п-толілсульфоксиду ( $3\text{г}^*$ ) – 50%. Енантімерну чистоту одержаних продуктів контролювали з допомогою спектроскопії ПМР у присутності лантанового зсуваючого реагенту. Порівняння інтегральної інтенсивності сигналів протонів груп  $\text{HCF}_2$  обох енантімерів у спектрі ПМР в присутності трис[3-(гептафлуоропропілгідроксиметил)- $(R)$ -камфарату] європію вказує на енантімерний надлишок  $\approx 25\%$  для ( $3\text{б}^*$ ) та  $\approx 40\%$  для ( $3\text{г}^*$ ) (див. мал. 2.2). При цьому кут обертання площини поляризації світла при  $\lambda=589$  нм становить  $+2.6^\circ$  ( $3\text{б}^*$ ) і  $+3.5^\circ$  ( $3\text{г}^*$ ) при концентрації розчину в ацетоні відповідно 0.0829 та 0.067 моль/л. Наявність сигналу  $\approx -115$  м.ч. та його інтегральна інтенсивність у спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  неочищених продуктів вказує на значний (до 32%) вміст у них продуктів переокислення – сульфонів. Цей факт у поєднанні з низьким виходом сульфоксидів дозволяє зробити висновок про утворення помітного енантімерного надлишку саме внаслідок енантіоселективного переокислення до сульфону в умовах кінетичного контролю реакції

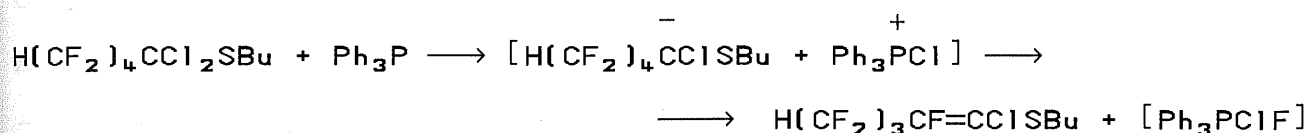




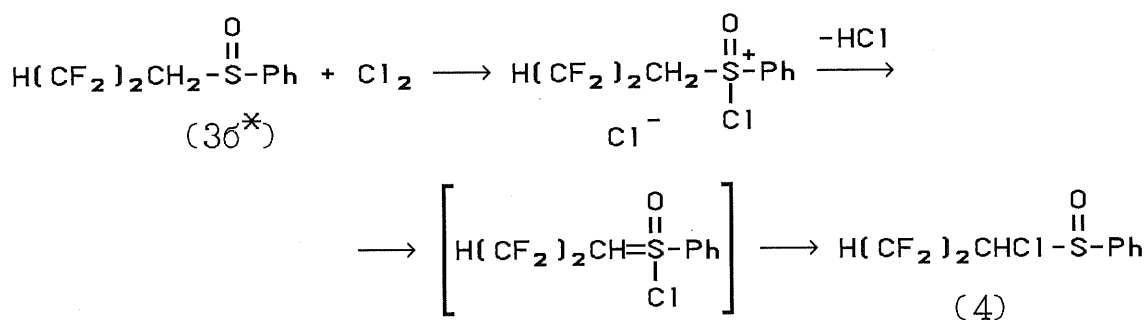
Малюнок 2.2 Фрагмент спектру ПМР сполуки (За\*) у присутності трис[3-(гептафлуоропропілгідроксиметилєн)-(R)-камфарату] європію (сигнал протона групи  $\text{HCF}_2$ , 200 МГц,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ).

(див. р. [117]). Слід зазначити, що енантімерний надлишок утворюється при окисленні лише поліфлуоралкіл-S-арилсульфідів, окислення в описаних умовах діалкілсульфідів призводить до утворення рацемату.

Цікавими проміжними продуктами для синтезів складніших оптично активних молекул могли б бути продукти хлорування розглянутих оптично активних сульфоксидів - 1-хлор-поліфлуоралкілсульфоксиди та 1,1-дихлорполіфлуоралкілсульфоксиди  $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CHCl-SO-R}$ ,  $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CCl}_2\text{-SO-R}$ . Ці сполуки можна було б спробувати застосувати для синтезу вінілсульфоксидів, за аналогією з відомою реакцією 1,1-дихлорполіфлуоралкілсульфідів з трифенілфосфіном, що призводить до утворення полігалогенвінілсульфідів [119],

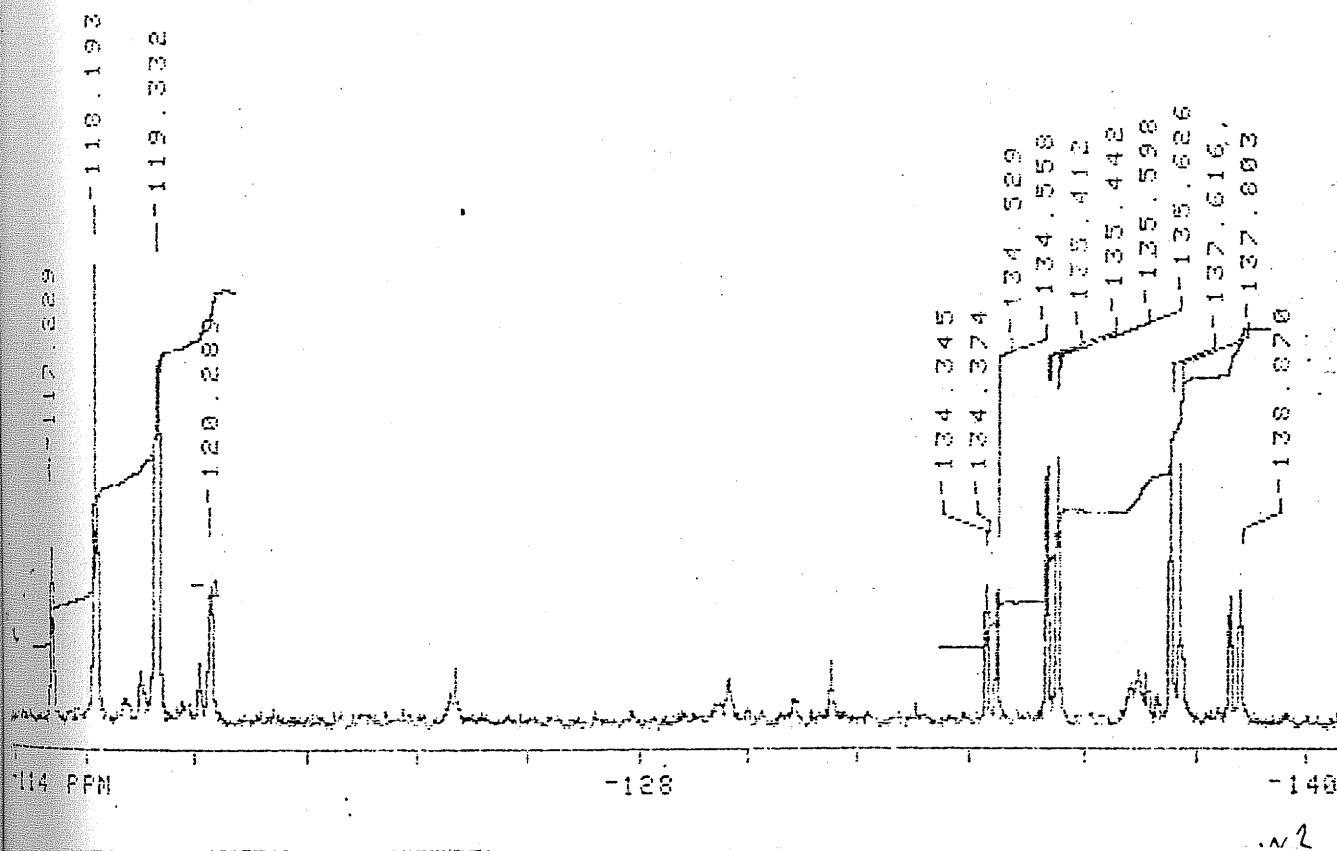


або для одержання флуоровмісних тіокарбонільних сполук з хіральним центром (атомом чотиривалентної сірки) шляхом заміни двох атомів хлору в 1,1-дихлорпохідних на сірку [108]. І хоча синтез згаданих сполук виходить за межі даної дисертаційної роботи, ми б хотіли відзначити два цікавих і принципових моменти, пов'язаних з вивченням хлорування сульфоксидів (2, 3). По-перше, реакція хлорування оптично активного сульфоксиду (3б\*) сульфурилхлоридом проходить без рацемізації, як можна було б сподіватись, виходячи з припущення про можливе протікання хлорування через проміжне утворення хлороксосульфонієвого катіону:



Так при хлоруванні сульфоксиду, збагаченого одним з енантіомерів (кут обертання  $+2.6^\circ$  при  $C=0.0829$  в ацетоні) утворюється оптично активний 1-хлорсульфоксид (кут обертання  $+1.77^\circ$  при  $C=0.0674$ ). Іншою цікавою особливістю, характерною для хлорування як збагаченого одним з енантіомерів, так і рацемічного сульфоксиду, є винятково високий ступінь стереоселективності цього процесу. В молекулі 1-хлор-поліфлуоралкілсульфоксиду (4) є два хіральні центри - атоми вуглецю і сірки. Це дає підстави очікувати утворення суміші двох пар діастереомерів при хлоруванні рацемічного сульфоксиду, що, у свою чергу, повинно призвести до появи подвійного набору сигналів у спектрах ЯМР 1-хлорсульфоксиду (4). Ми однак спостерігали лише один набір сигналів у спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  реакційної суміші, одержаної при реакції сульфоксиду (3б) з одним молем сульфурилхлориду (мал.2.3). Така стереоселективність може бути пов'язана з утворенням фіксованої циклічної форми (3') молекули сульфоксиду (див. стор. 56).

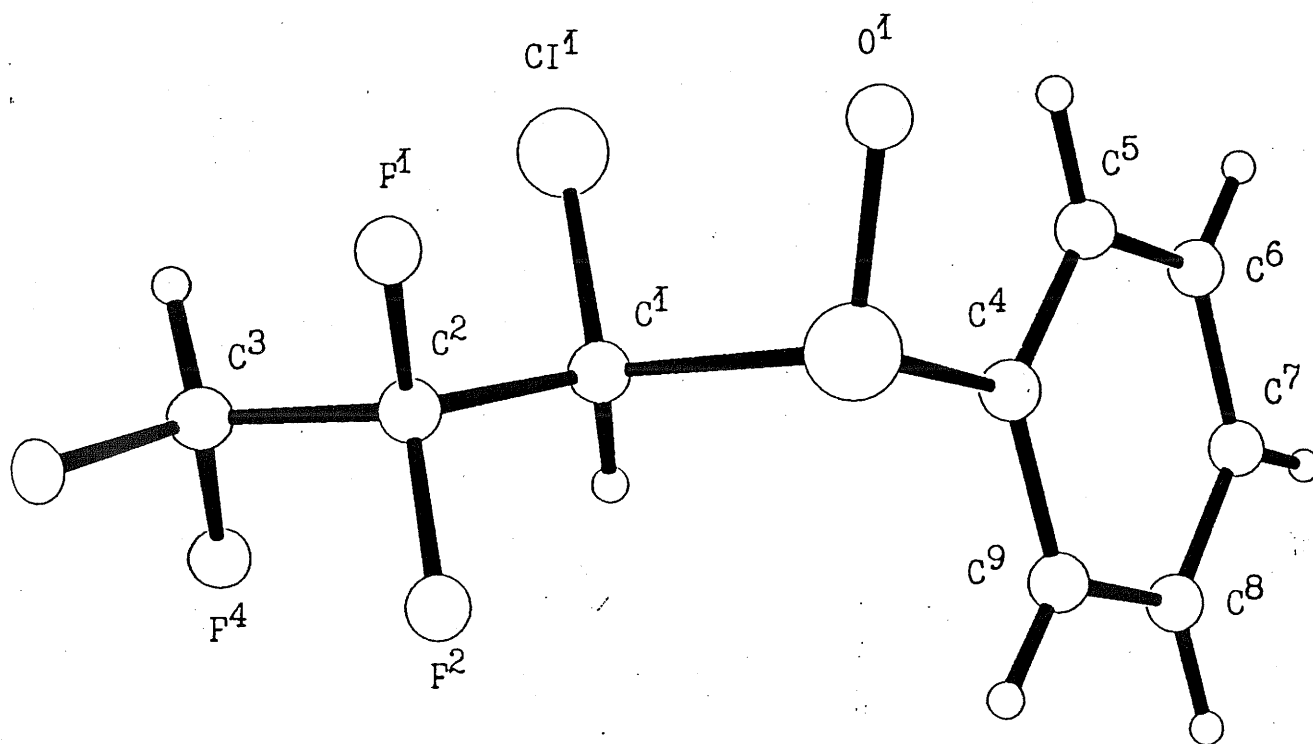
Будову сполуки (4) доведено рентгеноструктурним методом. Загальний вигляд молекули показано на мал 2.4. Атом S має пірамідальну конфігурацію зв'язків (сума валентних кутів при цьому атомі складає  $310.0^\circ$ ). Система зв'язків  $\text{S}^1\text{C}^1\text{C}^2\text{C}^3\text{F}^3$  практично планарна - відхилення атомів від середньоквадратичної площини не



Малюнок 2.3 Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  сполуки (4) (300 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Малюнок 2.4

Загальний вигляд молекули 1-хлор-2,2,3,3-тетрафлуоропропілфенілсульфоксида (4). Основні геометричні параметри:  $\text{Cl}^1\text{--C}^1$  1.754(4),  $\text{S}^1\text{--O}^1$  1.476(3),  $\text{S}^1\text{--C}^1$  1.852(4),  $\text{S}^1\text{--C}^4$  1.782(4) Å;  $\text{O}^1\text{S}^1\text{C}^1$  106.2(2),  $\text{O}^1\text{S}^1\text{C}^4$  107.2(2),  $\text{C}^1\text{S}^1\text{C}^4$  96.6(2),  $\text{Cl}^1\text{C}^1\text{S}^1$  110.9(2)°;  $\text{Cl}^1\text{C}^1\text{S}^1\text{O}^1$  34.9,  $\text{O}^1\text{S}^1\text{C}^4\text{C}^5$  -13.4,  $\text{C}^1\text{S}^1\text{C}^4\text{C}^5$  84.1,  $\text{S}^1\text{C}^1\text{C}^2\text{C}^3$  176.8°.



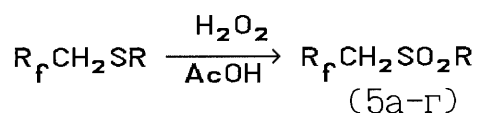
Таблиця 2.3

Координати неводневих атомів ( $\times 10^4$ ) та еквівалентні ізотропні температурні фактори  $U_{\text{екв}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ( $\times 10^3$ ) у структурі 1-хлор-2,2,3,3-тетрафлуоропропілфенілсульфоксиду (4).

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}}$
Cl <sup>1</sup>	7119(1)	4557(1)	410(1)	702
S <sup>1</sup>	7356(1)	1835(9)	74(9)	490
F <sup>1</sup>	9882(3)	3387(3)	202(2)	742
F <sup>2</sup>	10004(2)	2288(2)	1924(3)	794
F <sup>3</sup>	11412(3)	4359(4)	2317(3)	1129
F <sup>4</sup>	9682(4)	4409(3)	3227(3)	1026
O <sup>1</sup>	7173(3)	2280(3)	-1255(2)	643
C <sup>1</sup>	7907(4)	3199(3)	1103(3)	441
C <sup>2</sup>	9454(4)	3331(4)	1330(4)	577
C <sup>3</sup>	10038(5)	4449(5)	2095(5)	772
C <sup>4</sup>	5697(4)	1698(4)	437(3)	476
C <sup>5</sup>	4591(5)	2229(5)	-366(5)	765
C <sup>6</sup>	3304(5)	2043(6)	-89(7)	924
C <sup>7</sup>	3160(6)	1348(6)	935(8)	826
C <sup>8</sup>	4251(6)	812(5)	1705(5)	761
C <sup>9</sup>	5557(4)	991(4)	1467(4)	598

перевищують 0.05 Å. Атоми кисню і хлору розташовані по один бік цієї площини в конформації з торсійним кутом  $34.9^\circ$ . Бензольне кільце  $C^{4-9}$  ортогональне до цієї площини – відповідний двохгранний кут складає  $87.9^\circ$ . Довжини зв'язків і валентні кути в молекулі (4) мають звичайні для сульфоксидів значення [120].

Окислення сульфідів типу (1) пероксидом водню в оцтовій кислоті призводить до утворення сульфонів (5а-г):



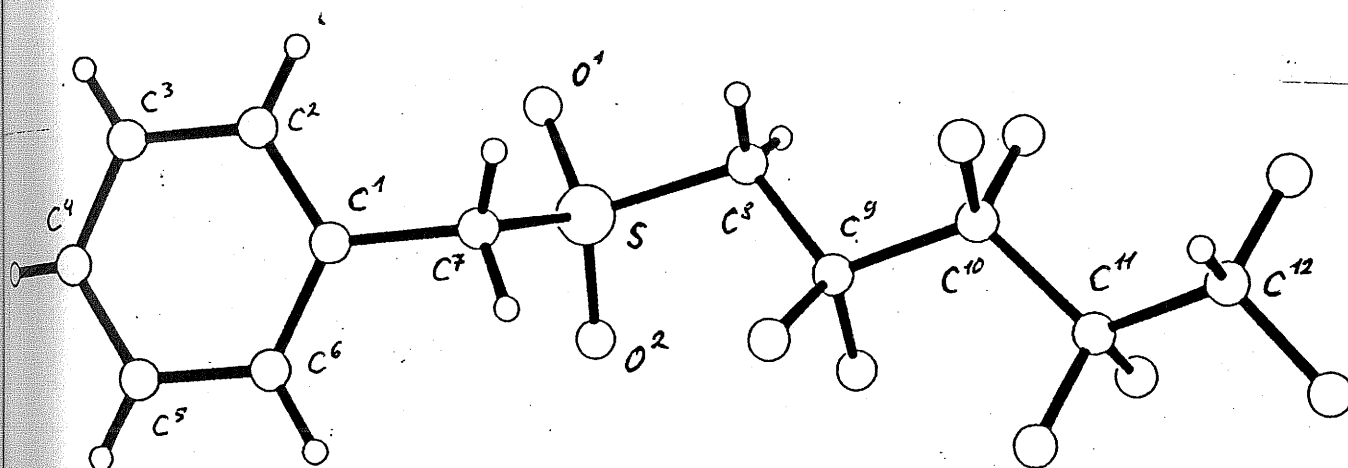
де  $R_f = (CF_2)_4H$ ,  $R = CH_2C_6H_5$  (а);

$R_f = (CF_2)_2H$ ,  $R = C_5H_{12}$  (б),  $C_{12}H_{25}$  (в),  $CH_2C_6H_5$  (г)

Будова сполуки (5а) досліджена рентгеноструктурним методом. Загальний вигляд молекули сполуки (5а) і її основні геометричні параметри наведені на малюнку 2.5. Атом S має помітно спотворену тетраедричну конфігурацію зв'язків: завдяки відштовхуванню між валентними електронами подвійних зв'язків  $S=O$  кут  $O^1SO^2$  збільшений до  $118.40(14)^\circ$ , тоді як кути  $O^2SC^8$  і  $C^2SC^8$  зменшені відповідно до  $104.85(13)$  і  $105.5(2)^\circ$ . Довжини зв'язків  $S-O^1$  1.426(2) і  $S-O^2$  1.435(2) Å звичайні для сульфонів і, в межах похибки експерименту, співпадають з величиною 1.435(3) Å, знайденою в молекулі  $Me_2SO_2$  [121]. Відзначимо, що зв'язок  $S-C^8$  1.797(3) Å лише трохи видовжений у порівнянні з відповідною величиною 1.771(4) Å в молекулі  $Me_2SO_2$  [121], і помітно коротший, ніж у молекулі  $(CF_3)_2SO_2$  [1.858(5) Å] [122].

Тим не менше, при хлоруванні сульфона (5а) в оцтовій кислоті відбувається розрив лише зв'язку S-бензил ( $S-C^7$ ) і утворюється сульфохлорид (6). Можливо, визначальну роль у цьому відіграє відома ви-





Малюнок 2.5

Загальний вигляд молекули 2,2,3,3,4,4,5,5-октафлуоропентилбензил-сульфону (5a). Основні геометричні параметри:  $S-O^1$  1.426(2),  $S-O^2$  1.435(2),  $S-C^7$  1.788(3),  $S-C^8$  1.797(3),  $C^1-C^7$  1.507(4),  $C^8-C^9$  1.501(4),  $C^{10}-C^{11}$  1.537(4),  $C^9-C^{10}$  1.531(4),  $C^{11}-C^{12}$  1.507(5) Å,  $O^1SO^2$  118.40(14),  $O^1SC^7$  109.9(2),  $O^2SC^7$  108.2(2),  $O^1SC^8$  109.25(14),  $O^2SC^8$  104.85(13),  $C^7SC^8$  105.5(2)°.



Таблиця 4

Координати неводневих атомів ( $\times 10^4$ ) та еквівалентні ізотропні температурні фактори  $U_{\text{екв}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ( $\times 10^3$ ) у структурі 2,2,3,3,4,4,5,5-октафлуоропентилбензилсульфона (5a)

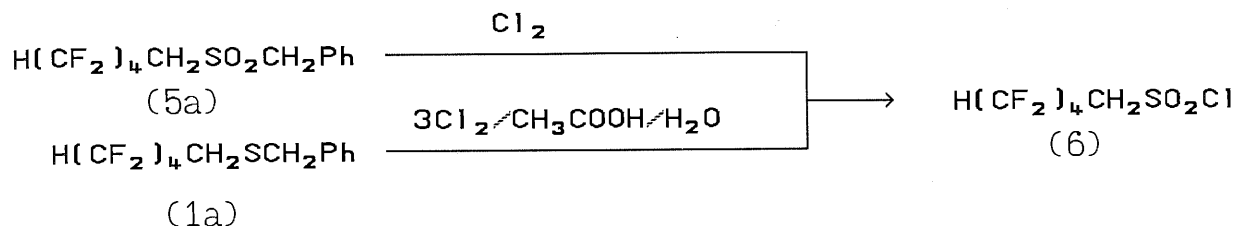
Атом	x	y	z	$U_{\text{екв}}$
S	4579(1)	8341(1)	1525(1)	39(1)
O <sup>1</sup>	4633(1)	6992(2)	1738(2)	54(1)
O <sup>2</sup>	4238(2)	8820(2)	67(2)	59(1)
F <sup>1</sup>	5870(1)	8578(2)	4676(2)	73(1)
F <sup>2</sup>	6509(1)	7248(2)	3536(3)	77(1)
F <sup>3</sup>	7089(1)	10348(2)	4691(2)	63(1)
F <sup>4</sup>	7616(1)	9354(2)	3136(2)	66(1)
F <sup>5</sup>	7579(2)	8086(3)	6437(3)	109(1)
F <sup>6</sup>	8380(2)	7576(2)	4969(3)	102(1)
F <sup>7</sup>	9383(2)	8733(3)	7370(3)	107(1)
F <sup>8</sup>	9213(2)	9893(3)	5491(3)	114(1)
C <sup>1</sup>	2879(2)	8745(3)	1890(3)	42(1)
C <sup>2</sup>	2460(2)	7743(3)	2383(4)	51(1)
C <sup>3</sup>	1530(3)	7494(4)	1766(4)	63(1)
C <sup>4</sup>	1000(2)	8237(4)	643(4)	65(1)
C <sup>5</sup>	1408(2)	9233(4)	143(4)	60(1)
C <sup>6</sup>	2342(2)	9482(3)	753(3)	51(1)
C <sup>7</sup>	3899(2)	9036(3)	2571(3)	44(1)
C <sup>8</sup>	5724(2)	9020(3)	2233(3)	41(1)
C <sup>9</sup>	6320(2)	8494(3)	3655(3)	42(1)
C <sup>10</sup>	7256(2)	9184(3)	4241(3)	41(1)
C <sup>11</sup>	8003(2)	8548(3)	5499(4)	57(1)
C <sup>12</sup>	8763(2)	9428(4)	6357(4)	69(1)

Таблиця 2.5

Координати атомів водню ( $\times 10^4$ ) та ізотропні температурні фактори  $U_{\text{ізо}}$  ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) у структурі 2,2,3,3,4,4,5,5-октафлуоропентил-бензилсульфону (5a)

Атом	x	y	z	$U_{\text{ізо}}$
H <sup>2</sup>	2798(23)	7253(31)	3191(38)	55(9)
H <sup>3</sup>	1249(28)	6861(39)	2074(42)	73(12)
H <sup>4</sup>	347(26)	8056(33)	229(40)	66(10)
H <sup>5</sup>	1079(27)	9745(37)	-523(42)	71(11)
H <sup>6</sup>	2613(22)	10099(32)	386(34)	52(9)
H <sup>71</sup>	4115(24)	8696(33)	3516(41)	61(10)
H <sup>72</sup>	4026(21)	9876(35)	2638(31)	47(9)
H <sup>81</sup>	5652(20)	9870(34)	2331(31)	45(8)
H <sup>82</sup>	5968(21)	8853(30)	1569(35)	45(9)
H <sup>12</sup>	8502(24)	10146(38)	6803(39)	70(11)

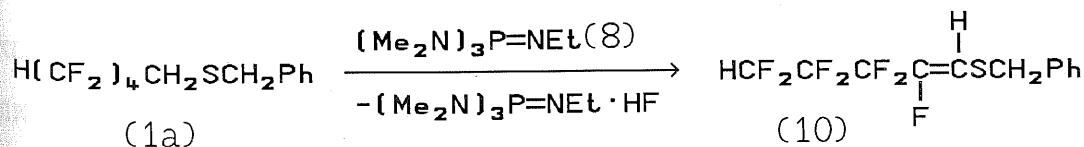
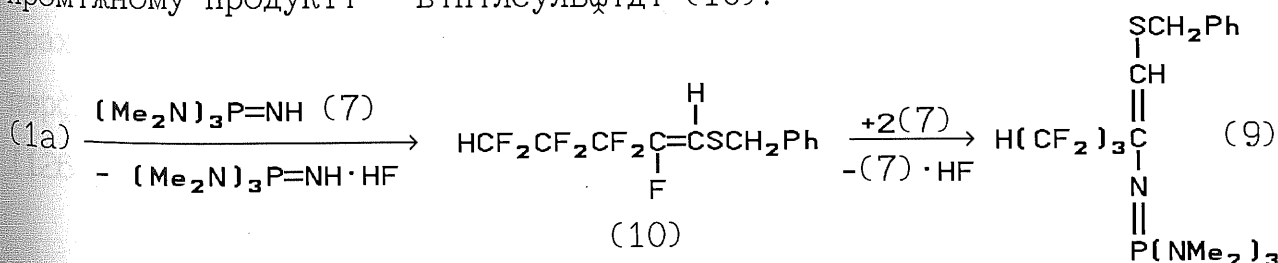
сока стабільність бензильного катіону, що може утворюватись під час хлорування. Ця сама сполука одержується при надлишковому хлоруванні сульфїда (1a) в оцтовій кислоті.



Будова продуктів реакцій сполук (1-3, 5) з основами визначається, передусім, ступенем окислення сірки і, як наслідок, різною кислотністю  $\alpha$ -протонів поліфлуороалкільного замісника, але залежить також і від природи основи.

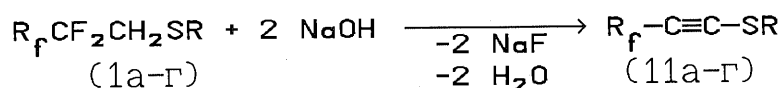
Сульфїди (1) не реагують з триетиламіном навіть при багатогодинному кип'ятінні в толуолі, відщеплення молекули HF відбувається при дії більш сильних органічних основ [123] - трис(диметиламіно)імідофосфатів (7,8) або водного лугу.

У випадку трис(диметиламіно)імідофосфату (7), незалежно від співвідношення реагентів, продуктом реакції з сульфїдом (1a) є трис(диметиламіно)фосфазо-N-(1-бензилтіо -3,3,4,4,5,5 -гексафлуоро)-пентен-2-іл (9), що є, очевидно, продуктом заміщення атома флуору в проміжному продукті - вінілсульфїді (10).



Останній було виділено в індивідуальному стані при реакції сульфїда (1a) з трис(диметиламіно)-N-етил-імідофосфатом (8). Реакція протікає стереоспецифічно з утворенням, судячи зі значення константи спін-спінової взаємодії  $J_{\text{HC}=\text{CF}}$  32.4 Гц, лише транс-ізомера сполуки (10).

При дії на сульфїди (1) водного розчину NaOH відбувається відщеплення двох молекул HF з утворенням ацетиленсульфїдів (11):



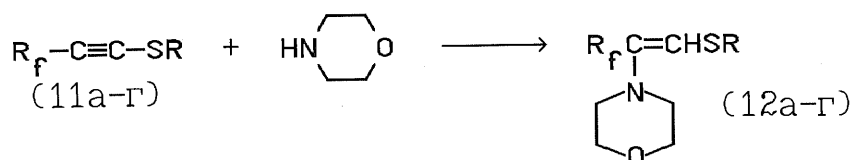
де  $\text{R}_f = (\text{CF}_2)_3\text{H}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (a);

$\text{R} = \text{CF}_2\text{H}$ ,  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  (б),  $\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9$  (в),  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (г)

Зазначимо, що раніше було повідомлено [106] про реакції 2,2,2-трифлуороетилалкілсульфїдів з літіїорганічними сполуками, в результаті якої утворювались 1-алкілтіо-2-флуороацетилени, що перетворювались в умовах реакції в 1-алкілтіо-2-алкілацетилени.

Фторвмісні ацетиленсульфїди (11) - представники нового типу ацетиленів. Нещодавно було відзначено [124], що в літературі немає повідомлень про введення в молекули алкінів перфлуороалкільних груп і атома халькогену. Сполуки типу (11) безумовно цікаві як мономери, враховуючи відомі дані про унікальні властивості полімерів з перфлуороацетиленів [125] і тіоацетиленів, що не містять флуору [126].

Ацетиленовий зв'язок у молекулах (11) достатньо електрофільний, щоб реагувати з такими нуклеофілами як вторинні аміни. Так при реакції ацетиленів (11) з морфоліном утворюються 1-алкілтіо-2-перфлуоро-2-морфоліноетени (12):



де  $R_f = (CF_2)_3H$ ,  $R = CH_2C_6H_5$  (а);

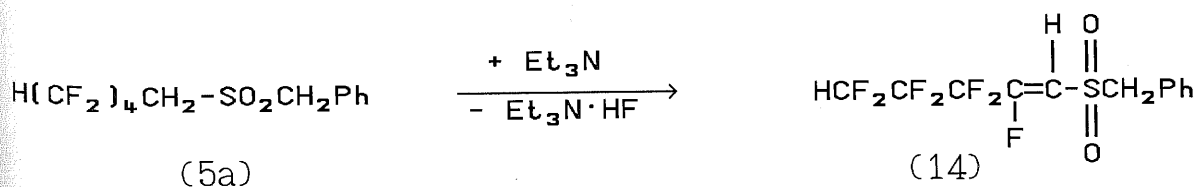
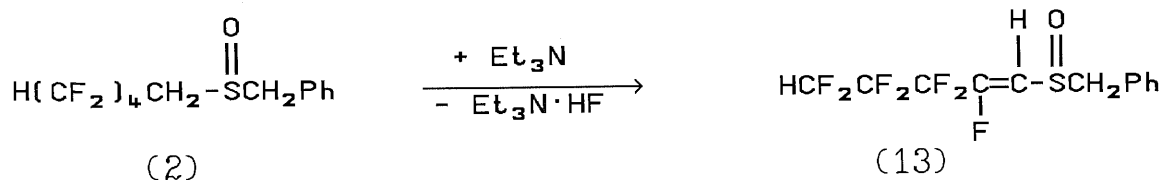
$R_f = CF_2H$ ,  $R = C_2H_5$  (б),  $H-C_4H_9$  (в),  $CH_2C_6H_5$  (г)

Реакція проходить стереоселективно з утворенням енамінів (12), що перебувають, судячи з єдиного набору сигналів у спектрах ЯМР  $^1H$ ,  $^{19}F$ , лише в одній з двох можливих кінетично стабільній геометричній формі. При нагріванні сполук (12) відбувається їхнє перетворення у більш термодинамічно стабільну форму, що проявляється в появі другого набору сигналів у спектрах ЯМР, що показано на прикладі сполуки (12г). Здійснити повне перетворення одного геометричного ізомеру в інший без розкладу сполуки в умовах експерименту (0.5 год.,  $180^\circ C$ ) не вдалось.

На відміну від сульфідів (1), сульфоксид (2) і сульфон (5a) відщеплюють молекулу HF при дії триетиламіна і утворюють 1-бензил-сульфініл-2,3,3,4,4,5,5-гептафлуоропентен-1 (13) і

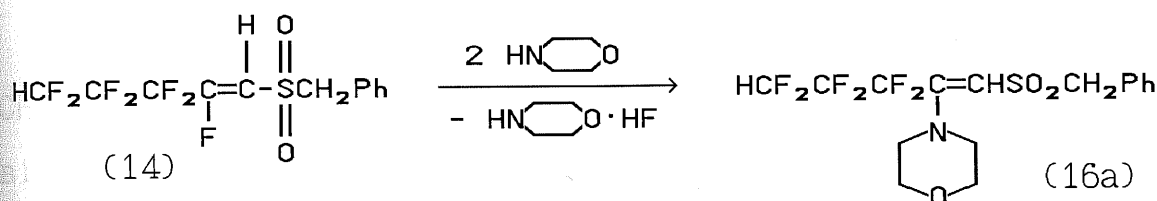
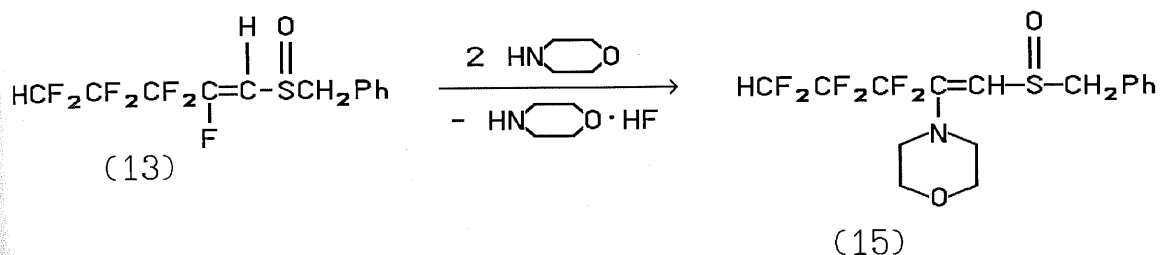
1-бензилсульфоніл-2,3,3,4,4,5,5-гептафлуоропентен-1 (14)

Відповідно:

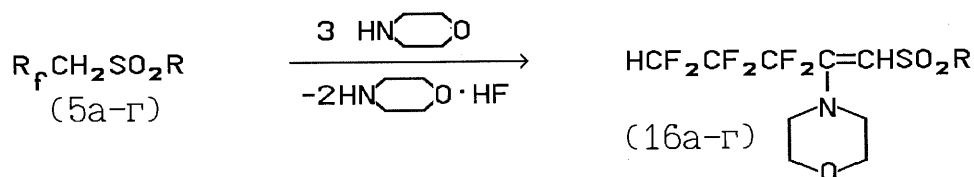
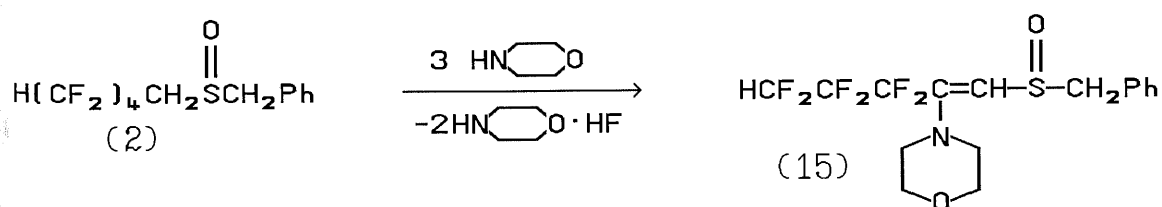


Реакції проходять з утворенням лише транс-ізомерів сполук (13,14), про що свідчать значення КССВ ядер  $^1\text{H}$  і  $^{19}\text{F}$  при  $\text{C}=\text{C}$  зв'язку (33.0 Гц для вінілсульфоксиду (13), 30.6 Гц для вінілсульфону (14)).

При дії на сполуки (13,14) морфоліна утворюються продукти заміщення вінільного атома фтору - енаміни (15) і (16а) відповідно, що також існують у формі лише одного геометричного ізомера.



Слід зазначити, що для одержання енамінів (15) і (16а) не обов'язково спеціально синтезувати вінілфлуориди (13) і (14). Сполуки типу (15) і (16) утворюються при дії на сульфоксид (2) і сульфони (5) надлишку морфоліну:

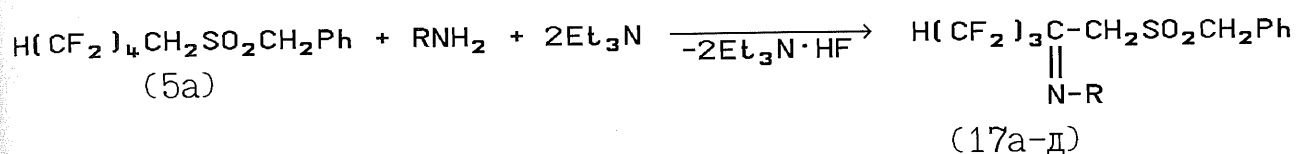


де  $\text{R}_f = (\text{CF}_2)_4\text{H}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (а);

$\text{R}_f = (\text{CF}_2)_2\text{H}$ ,  $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{12}$  (б),  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  (в),  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (г)



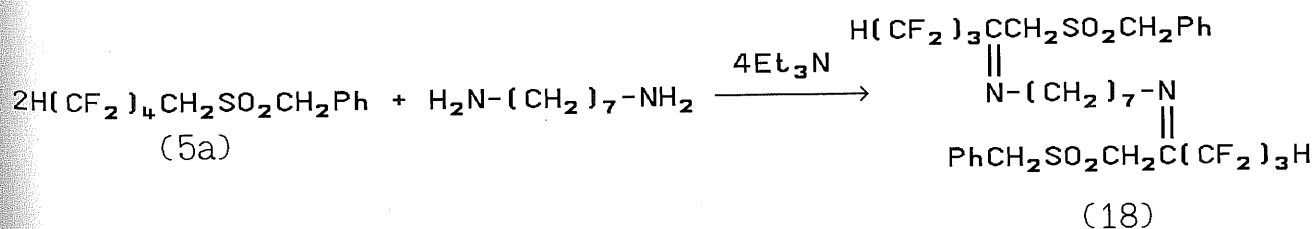
Аналогічним чином, при дії на сульфон (5a) первинних амінів чи гідразинів у присутності двох молів триетиламіну чи одного моля поташу утворюються 1-бензилсульфоніл-2-іміно(гідразино)-3,3,4,4,5,5-гексафлуоропентани (17a-д):



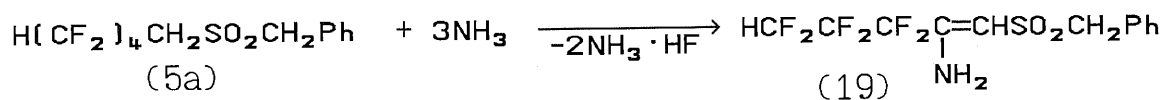
де R = t-Bu (a), p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б), CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (в),  
N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (г), CH(NH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (д).

У спектрах ПМР усіх наведених сполук (17) присутній синглет CH<sub>2</sub>-групи, зв'язаної з вуглецем іміно-групи, в області ≈4.3 м.ч., і відсутній сигнал, який можна було б віднести до протона аміно-групи. Це підтверджує, що дані речовини мають будову імінів.

При взаємодії двох молів сульфона (5a) з одним молем 1,7-діаміногептану в аналогічних умовах утворюється 1,7-біс(1-бензилсульфоніл-2-іміно -3,3,4,4,5,5 -гексафлуоропентил)-гептан (18):

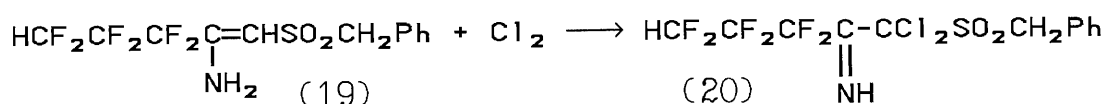


При реакції сульфона (5a) з надлишком аміаку також утворюється продукт заміщення вінільного атома флуору, який, однак, має будову сенаміна (19):

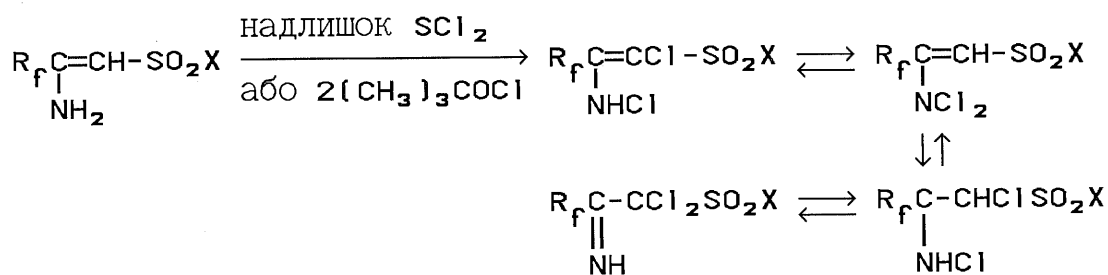


Структура енаміну підтверджується даними спектру ПМР, у якому присутні уширений сигнал протонів аміно-групи в облаті 5.40 м.ч., що за інтенсивністю відповідає двом протонам, і сигнал одного вінільного протона 4.93 м.ч.

Як і інші похідні пентена-1, описані вище, ця сполука існує лише в одній геометричній формі. При її взаємодії з розрахованою кількістю хлору чи з  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  утворюється 1-бензилсульфоніл-1,1-дихлор-2-іміно-3,3,4,4,5,5-гексафлуоропентан (20):



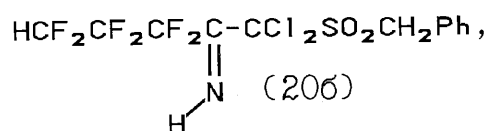
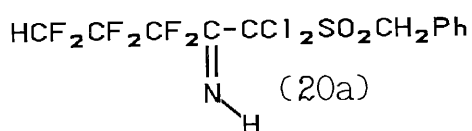
Описані раніше в літературі [127] аналогічні сполуки існують у розчині у вигляді суміші хлоротропних та прототропних ізомерів:



де  $\text{R}_f = \text{H}(\text{CF}_2)_5$ ;  $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array}$

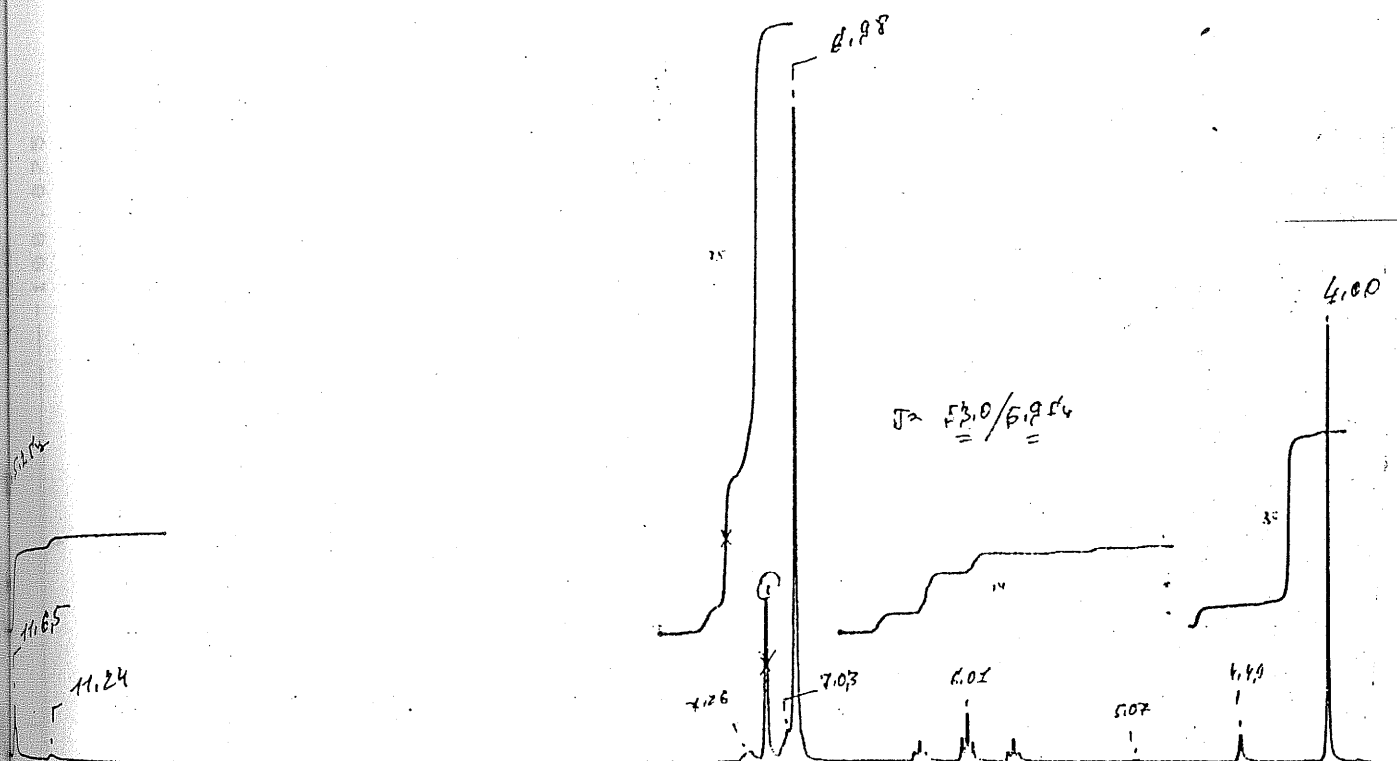
У спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  та  $^{19}\text{F}$  (мал. 2.6, 2.7) сполуки (20) при кімнатній температурі присутні 2 набори сигналів, що свідчить про її існування у вигляді двох геометричних ізомерів, очевидно, син- (20a) і анти- (20б) ізомерів:



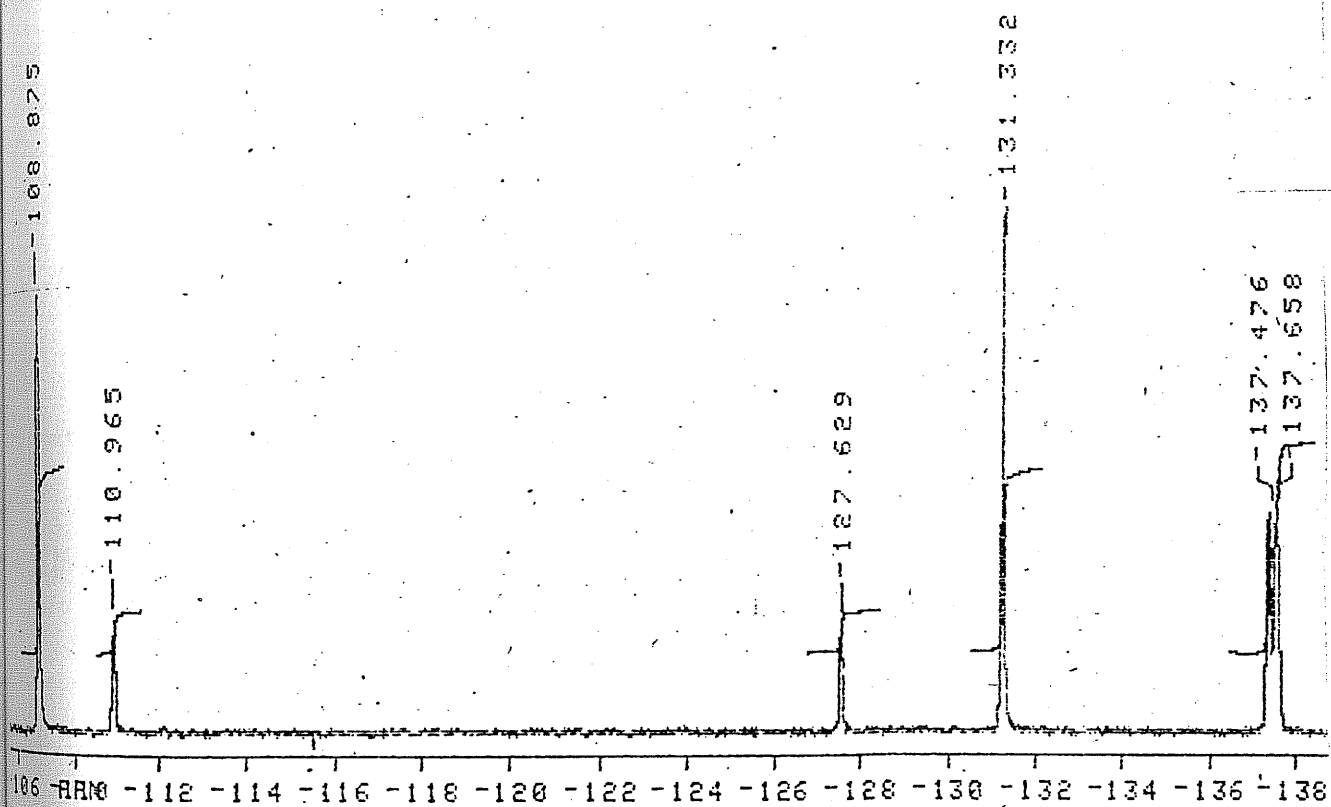


Це припущення підтверджується даними спектроскопії ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  та  $^{13}\text{C}$ . Зокрема, у спектрі ПМР присутні характерні для іміно-групи сигнали 11.65 і 11.24 м.ч., сигнали  $\omega$ -протону гексафлуоропентильного радикалу (6.01 та 5.07 м.ч.) і сигнали фенільної та метиленової груп бензильного радикалу (відп. 6.98 і 4.49, 4.00 м.ч.). Сигнали, що можна було б віднести до  $\alpha$ -протонів гексафлуоропентильного замісника, відсутні. Так, згідно з літературними даними, для сполук, що містять метиленову чи хлорметиленову групу, зв'язану з сильними електроноакцепторними замісниками, типу  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$  і  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CHCl}$ , хімічні зсуви  $^1\text{H}$  становлять відповідно 4.99 і 6.17 м.ч. [128]. На користь наведеної структури свідчить і зникнення сигналів 11.65 та 11.24 м.ч. при додаванні  $\text{D}_2\text{O}$  в результаті дейтерообміну, а також їхня коалесценція при нагріванні до 373 К. Оскільки сигнал 11.65 м.ч. має вигляд триплету, його можна віднести до імінного протону син-ізомера, для якого характерна вища КССВ. Отже, судячи з інтегральних інтенсивностей сигналів спектру ПМР, співвідношення син- і анти-ізомерів (20a) і (20b) одержаної сполуки дорівнює 2.7:1.

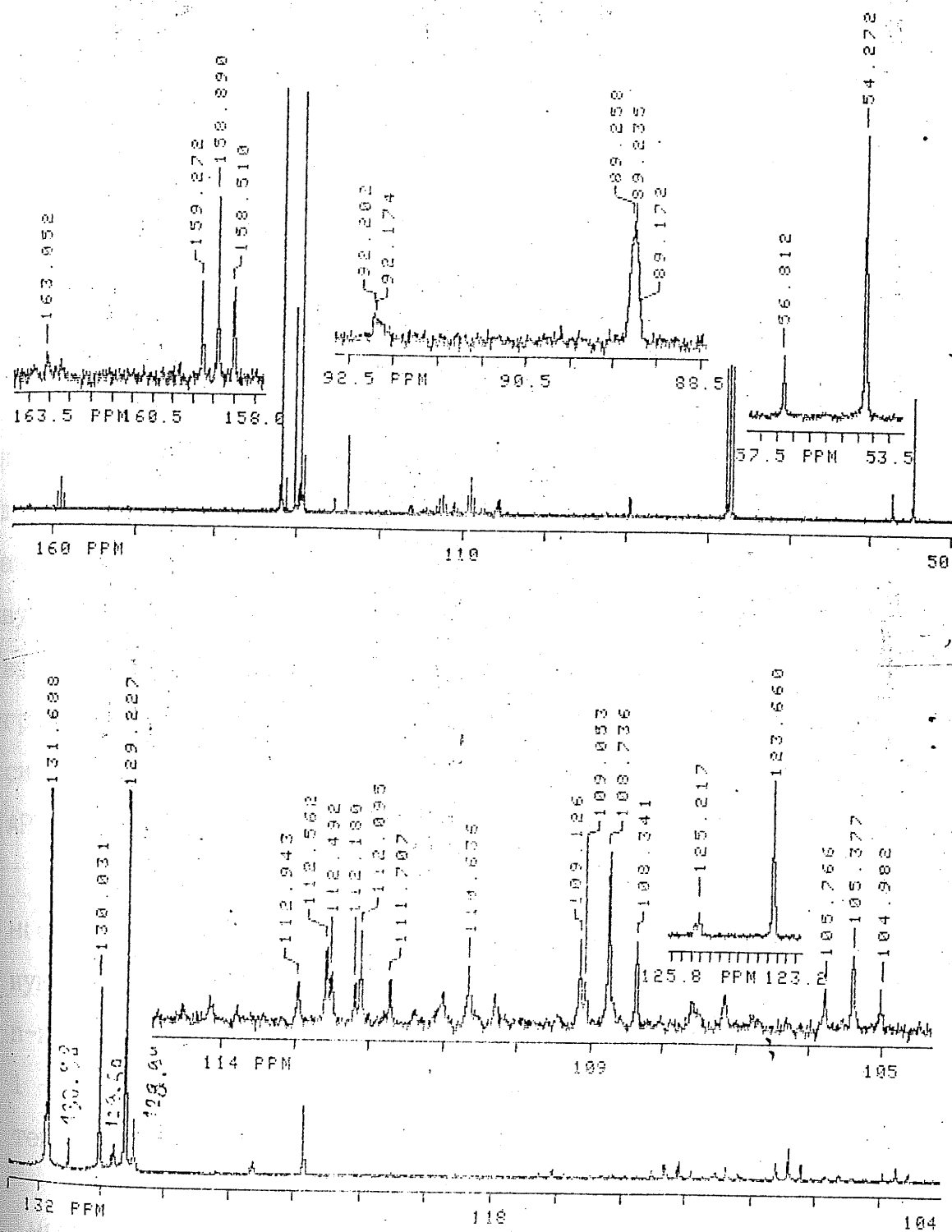
Відщеплення другої молекули  $\text{HF}$  при дії на сульфон (5a) надлишку триетиламіна не відбувається навіть при тривалому нагріванні в толуолі. Дія фосфазосполуки (8) чи водного розчину  $\text{NaOH}$  призводить до руйнування молекули сульфона. Реакція ж з фосфазосполукою (7) призводить до утворення



Малюнок 2.6 Спектр ПМР сполуки (20) (200 МГц,  $C_6D_6$ ).

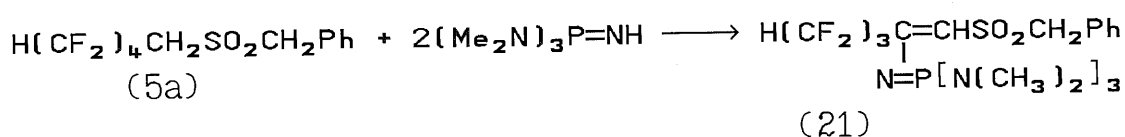


Малюнок 2.7 Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  сполуки (20) (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ).



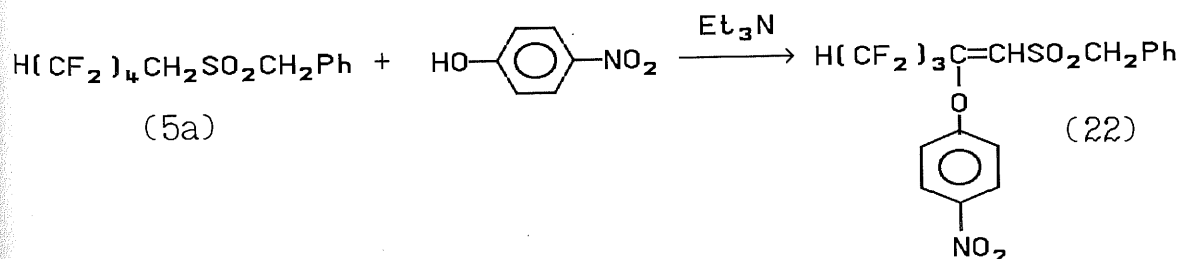
Малюнок 2.8 Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  сполуки (20) (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ).

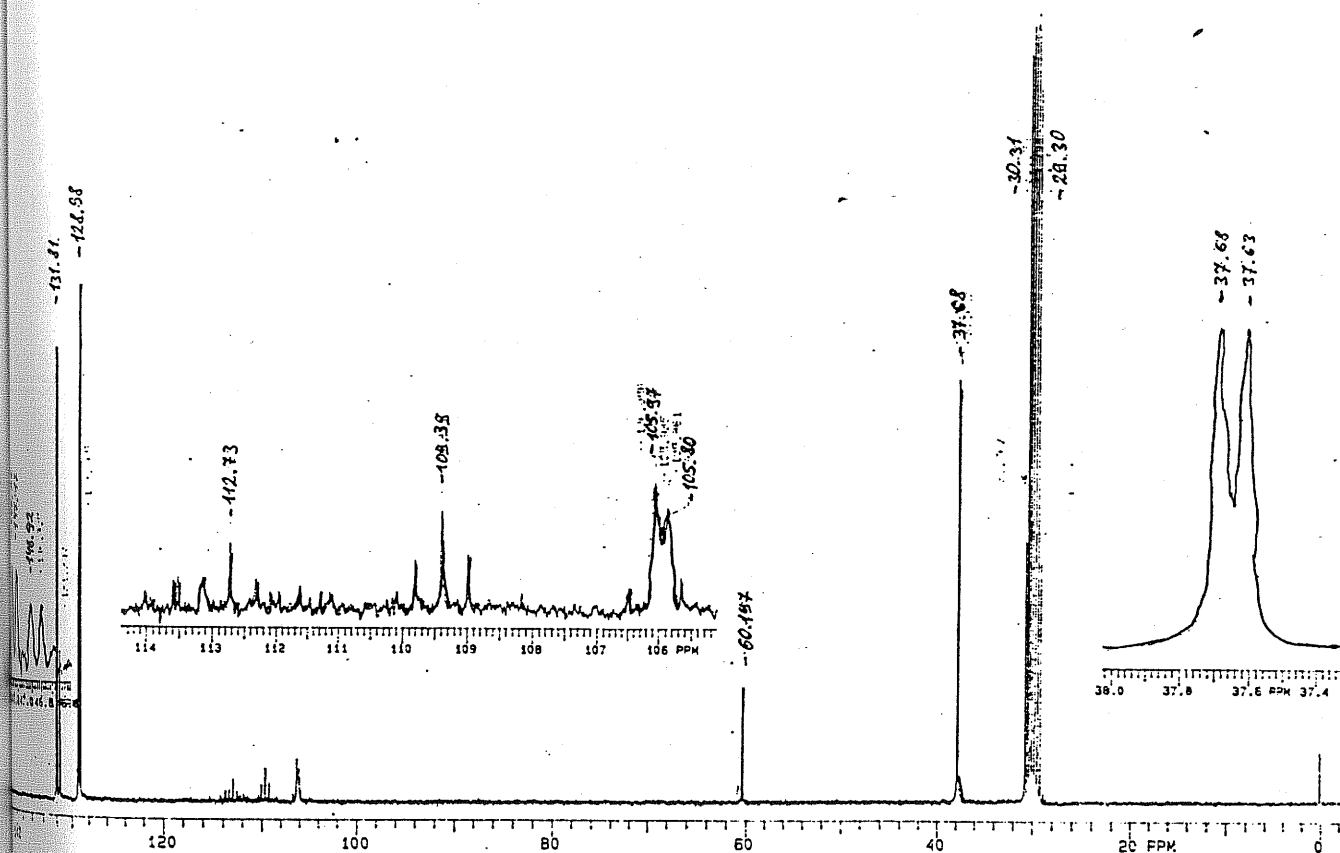
трис(диметиламіно)фосфазо-N-(1-бензилсульфоніл -3,3,4,4,5,5-гексафлуоро)пентен -2-ілу (21) в результаті заміщення вінільного атома флуору у проміжному продукті - олефіні:



Будову сполуки (21) досліджено методом ЯМР-спектроскопії на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  та  $^{31}\text{P}$ . У спектрі ЯМР  $^{13}\text{C}$  (див. мал. 2.9) наявні дублет триплетів вінільного атому вуглецю, зв'язаного з атомом азоту, чотири синглети ароматичного ядра, триплет триплетів атома вуглецю групи  $\text{HCF}_2$ , два мультиплети вуглеців груп  $\text{CF}_2$ , дублет вінільного атома вуглецю при сульфогрупі, синглет атома метиленової групи та два синглети атомів вуглецю метильних груп. Віднесення сигналів вінільних атомів вуглецю здійснене на підставі результатів АРТ-експетименту.

Заміщення вінільного атома флуору в олефіні  $\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$  (14) відбувається під дією не лише N-, але й O-нуклеofilів. Зокрема, при реакції сульфона  $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$  (5a) з n-нітрофенолом у присутності триетиламіну утворюється 1-бензилсульфоніл -2-пара-нітрофенокси -3,3,4,4,5,5-гексафлуоропентен-1 (22):



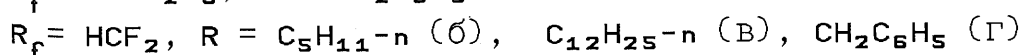
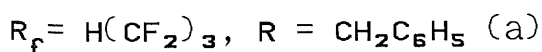
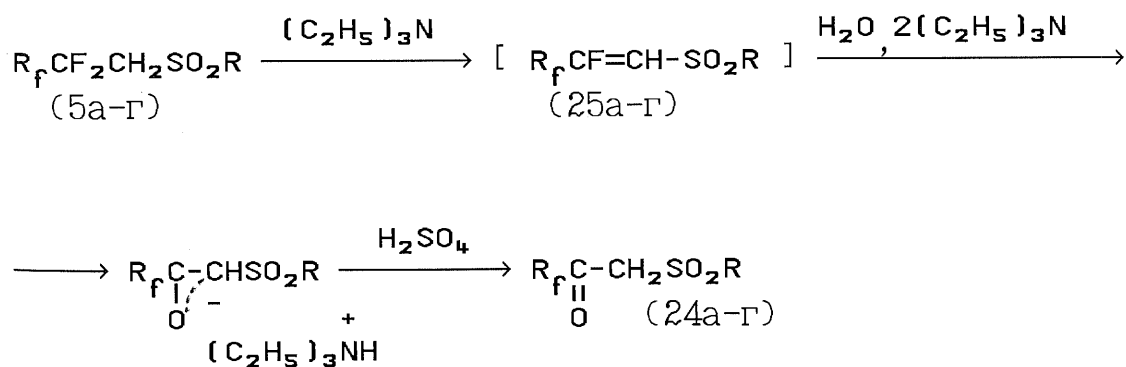


Малюнок 2.9 Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  сполуки (21) (300 МГц,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )

Продовжуючи дослідження 1,1 -дигідрополіфлуороалкілсульфідів і відповідних їм сульфоксидів і сульфонів, ми вивчили можливості синтезу на їхній основі флуоровмісних кетонів.

Методам синтезу флуоровмісних кетонів  $\text{Alk}_F\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{X}$  (23) останнім часом приділяється значна увага [3,129]. Важливу роль у цьому відіграє той факт, що деякі з цих кетонів є ефективними інгібіторами цілого ряду ферментів і можуть бути використані як інсектициди [130]. Найбільш детально розроблені методи синтезу трифлуорометилкетонів (23,  $\text{Alk}_F = \text{CF}_3$ ). Способи одержання кетонів (23) з довшим поліфлуороалкільним ланцюгом, так само як і дифлуорометилкетонів, вивчені значно меншою мірою [3,129].

Ми виявили, що 1,1-дигідрополіфлуороалкілсульфони (5 а-г) утворюють кетони (24 а-г) при реакції з водою у присутності триетиламіну, очевидно, в результаті гідролізу проміжних продуктів - олефінів (25 а-г):



Недоліком цього методу є те, що  $\beta$ -кетосульфони (24 а-г), як сильні СН-кислоти, утворюють солі з триетиламіном. Виділення кетонів (24 а-г) в індивідуальному стані вимагає додаткової обробки цих со-



Таблиця 2.6

Виходи, константи і дані елементного аналізу кетосульфонів  
(24а-г) і -сульфоксиду (28).

№ сполу- ки	Ви- хід, %	Т. пл., °С (р-ник для крис- таліза- ції)	Виявлено, %			Формула	Обчислено, %		
			С	Н	С		С	Н	С
24а	72	66-68 (бензол)	40.77	2.99	9.83	$C_{12}H_{10}F_6O_3S$	41.38	2.89	9.20
24б	38	40-42 (бензол)	41.16	6.02	14.29	$C_8H_{14}F_2O_3S$	42.09	6.18	14.05
24в	44	53-55 (бензол)	55.83	8.79	10.25	$C_{15}H_{28}F_2O_3S$	55.19	8.65	9.82
24г	46	91-93 (бензол)	48.47	4.38	13.73	$C_{10}H_{10}F_2O_3S$	48.38	4.06	12.92
28	78	76-78 (бензол)	42.50	3.18	9.23	$C_{12}H_{10}F_6O_2S$	43.37	3.03	9.65



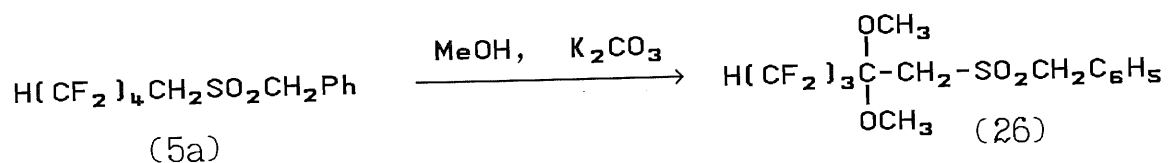
Таблиця 2.7  
Параметри спектрів ЯМР сполук (24а-г, 28).

№ сполуки	Спектр ПМР, $\delta$ , м.д., ( $\text{CDCl}_3$ )	Спектр ЯМР $^{19}\text{F}$ , $\delta$ , м.д., ( $\text{CDCl}_3$ )
24а	7.35 м (5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.01 т.т (1H, $\text{HCF}_2$ , $^2J_{\text{HF}}$ 52.0, $^3J_{\text{HF}}$ 5.1 Гц), 4.43 с (2H, $\text{COCH}_2$ ), 4.05 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ )	-122.27 м ( $2\text{F}, \text{CF}_2$ ); -130.67 м ( $2\text{F}, \text{CF}_2$ ); -137.74 д.м ( $2\text{F}, \text{HCF}_2$ $^2J_{\text{FH}}$ 52.0 Гц)
24б	5.99 т (1H, $\text{CHF}_2$ , $^2J_{\text{HF}}$ 54.0 Гц), 4.37 с (2H, $\text{COCH}_2$ ), 3.32 т (2H, $\text{CH}_2$ , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 1.86 м (2H, $\text{CH}_2$ ), 1.41 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.94 т (3H, $\text{CH}_3$ , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц)	-128.05 д ( $\text{HCF}_2$ , $^2J_{\text{FH}}$ 54.0 Гц)
24в	5.99 т (1H, $\text{HCF}_2$ , $^2J_{\text{HF}}$ 53.0 Гц), 4.31 с (2H, $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.32 т (2H, $\text{CH}_2$ , $^3J_{\text{HH}}$ 7.4 Гц), 1.90-1.20 м (20 H, $(\text{CH}_2)_{10}$ ), 0.88 т (3H, $\text{CH}_3$ , $^3J_{\text{HH}}$ 7.4 Гц)	-120.10 д ( $\text{HCF}_2$ , $^2J_{\text{FH}}$ 53.0 Гц)
24г	7.38 м (5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.88 т (1H, $\text{HCF}_2$ , $^2J_{\text{HF}}$ 51.9 Гц), 4.38 с (2H, $\text{COCH}_2$ ), 4.06 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ )	-129.49 д ( $\text{HCF}_2$ , $^2J_{\text{FH}}$ 51.9 Гц)
28	7.30 м (5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.06 т.т (1H, $\text{HCF}_2$ , $^2J_{\text{HF}}$ 52.2, $^3J_{\text{HF}}$ 5.4 Гц), 4.46 д (1H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{CO}$ , $^3J_{\text{HH}}$ 12.8 Гц), 4.40 д (1H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{CO}$ , $^3J_{\text{HH}}$ 12.8 Гц), 3.95 д (1H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{C}_6\text{H}_5$ , $^3J_{\text{HH}}$ 12.2 Гц), 3.70 д (1H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{C}_6\text{H}_5$ , $^3J_{\text{HH}}$ 12.2 Гц)	-114.81 д ( $1\text{F}, \text{CF}_a\text{F}_b$ , $^2J_{\text{FF}}$ 291.1 Гц), -119.01 д ( $1\text{F}, \text{CF}_a\text{F}_b$ , $^2J_{\text{FF}}$ 291.1 Гц), -129.28 м ( $2\text{F}, \text{CF}_2$ ), -135.79 д.м ( $2\text{F}, \text{HCF}_2$ $^2J_{\text{FH}}$ 52.2 Гц)

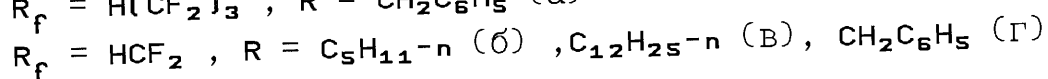
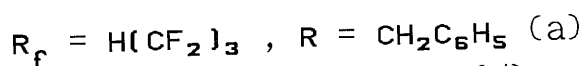
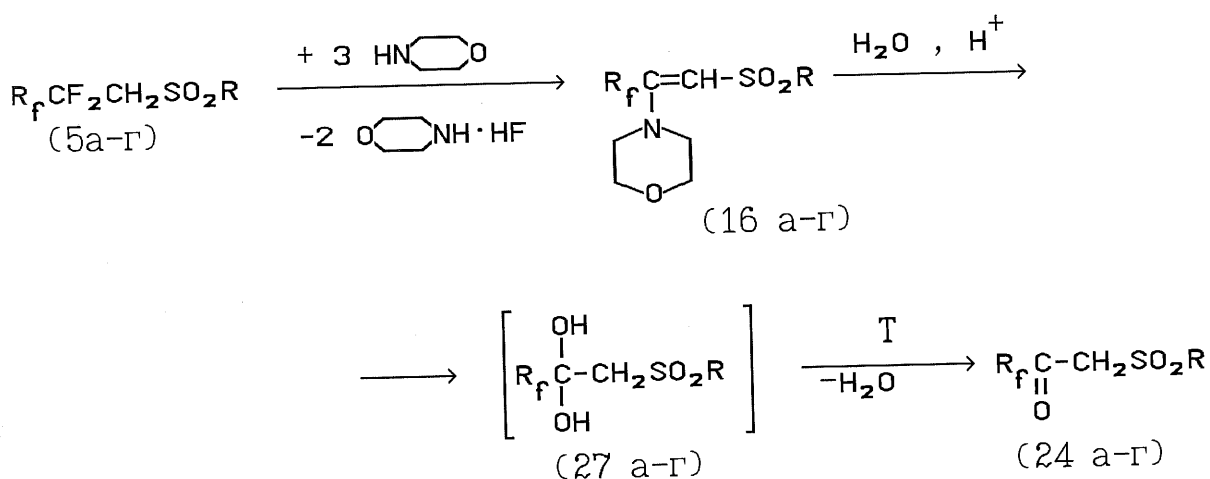
П р и м і т к а.  $\nu_{\text{C=O}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 24а,б,г- 1770, 24в- 1780, 28- 1750

лей сірчаною кислотою, що знижує їхній вихід.

Проведення гідролізу сульфонів (5) в спиртовому середовищі призводить до утворення кеталів відповідних кетонів. Так, при обробці спиртового розчину сульфона (5 а) поташем в метанолі утворюється диметилкеталь  $\beta$ -кетосульфона (26).



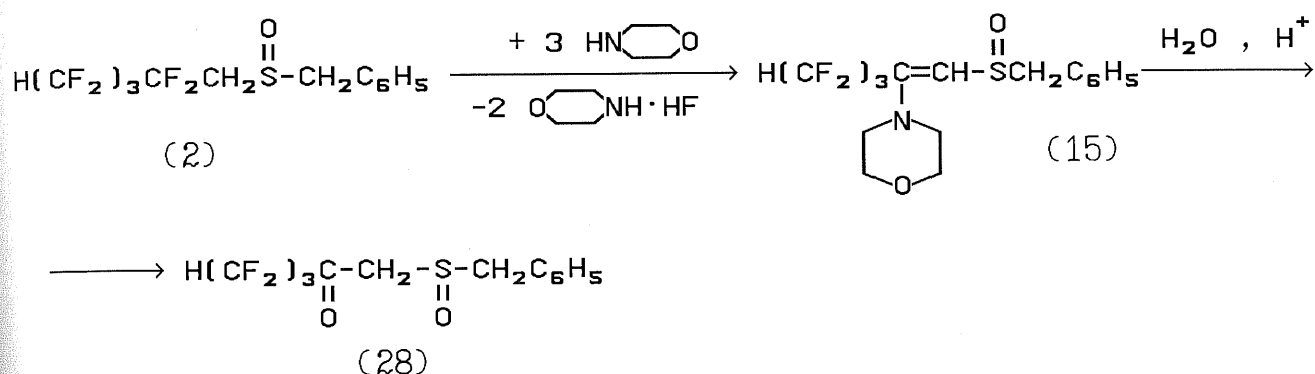
Більш перспективним методом синтезу  $\beta$ -кетосульфонів (24 а-г) є гідроліз енамінів (16 а-г), одержаних при реакції сульфонів (5 а-г) з морфоліном за описаним вище методом:



Кетони (24 а-г) у цьому випадку утворюються у вигляді гідратів (27 а-г), що дегідратуються при нагріванні до 100°C у вакуумі.

Згідно з даними ІЧ- і ПМР-спектроскопії сполуки (24 а-г) існують у кристалічному стані і в розчинах в  $\text{CDCl}_3$  лише у кето-формі (у межах чутливості вказаних методів).

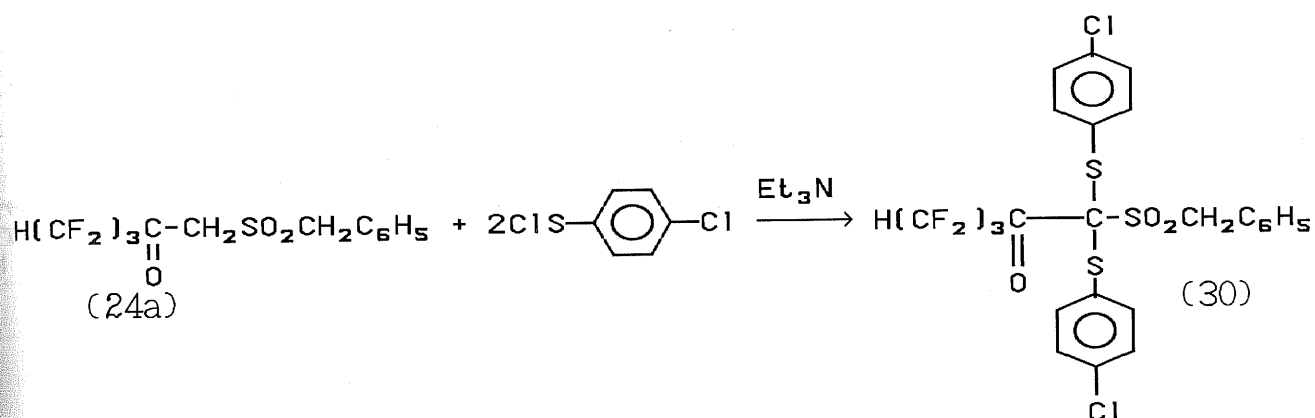
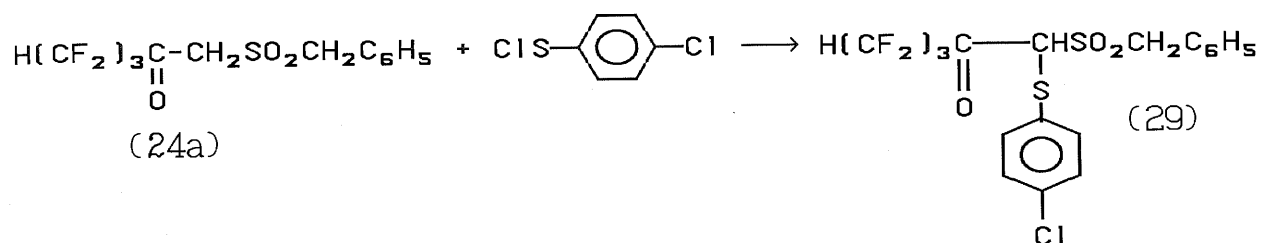
Аналогічним чином можна синтезувати флуоровмісні  $\beta$ -кетосульфікси і сульфіди. Так при гідролізі енаміна (15), одержаного при реакції сульфіоксида (2) з морфоліном, утворюється гідрат кетона (28), що відщеплює молекулу води при нагріванні у вакуумі.



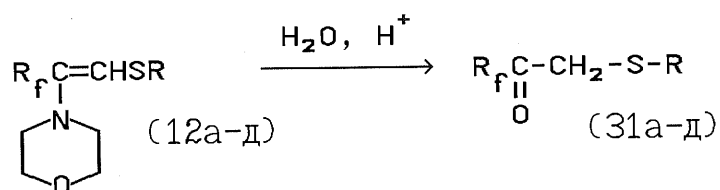
Сполука (28), так само як і кетони (24 а-г), існує в кето-формі. Наявність асиметричного атома сірки призводить до діастереотопності протонів групи  $\text{CH}_2$  і ядер флуору груп  $\text{CF}_2$ , що проявляється в складнішій картині спектрів ЯМР  $^1\text{H}$  і  $^{19}\text{F}$  цієї сполуки (див. експ. частину).

Наявність активної метиленової групи в  $\beta$ -кетосульфонах (24) дозволяє здійснювати реакції заміщення одного чи двох  $\alpha$ -протонів. Зокрема, вони вступають у реакцію сульфенілювання дією сульфенілхлоридів. Сполука (24а) реагує з *n*-хлорфенілсульфенілхлоридом у співвідношенні 1:1 з утворенням 1-бензилсульфоніл-1-(*n*-хлор)фенілтіо-2-оксо-3,3,4,4,5,5-гексафлуоропентану (29), а з подвійною кількістю сульфенілхлориду в присутності триетиламіну утворює 1-бензилсульфоніл-1,1-біс(*n*-хлорфенілтіо)-2-оксо-3,3,4,4,5,5-гексафлуоропентан (30). Наявність хірального атома вуглецю у продукті монозаміщення (29) проявляється

в вигляді АВ-систем у спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  і  $^{19}\text{F}$  (див. мал. 2.10).



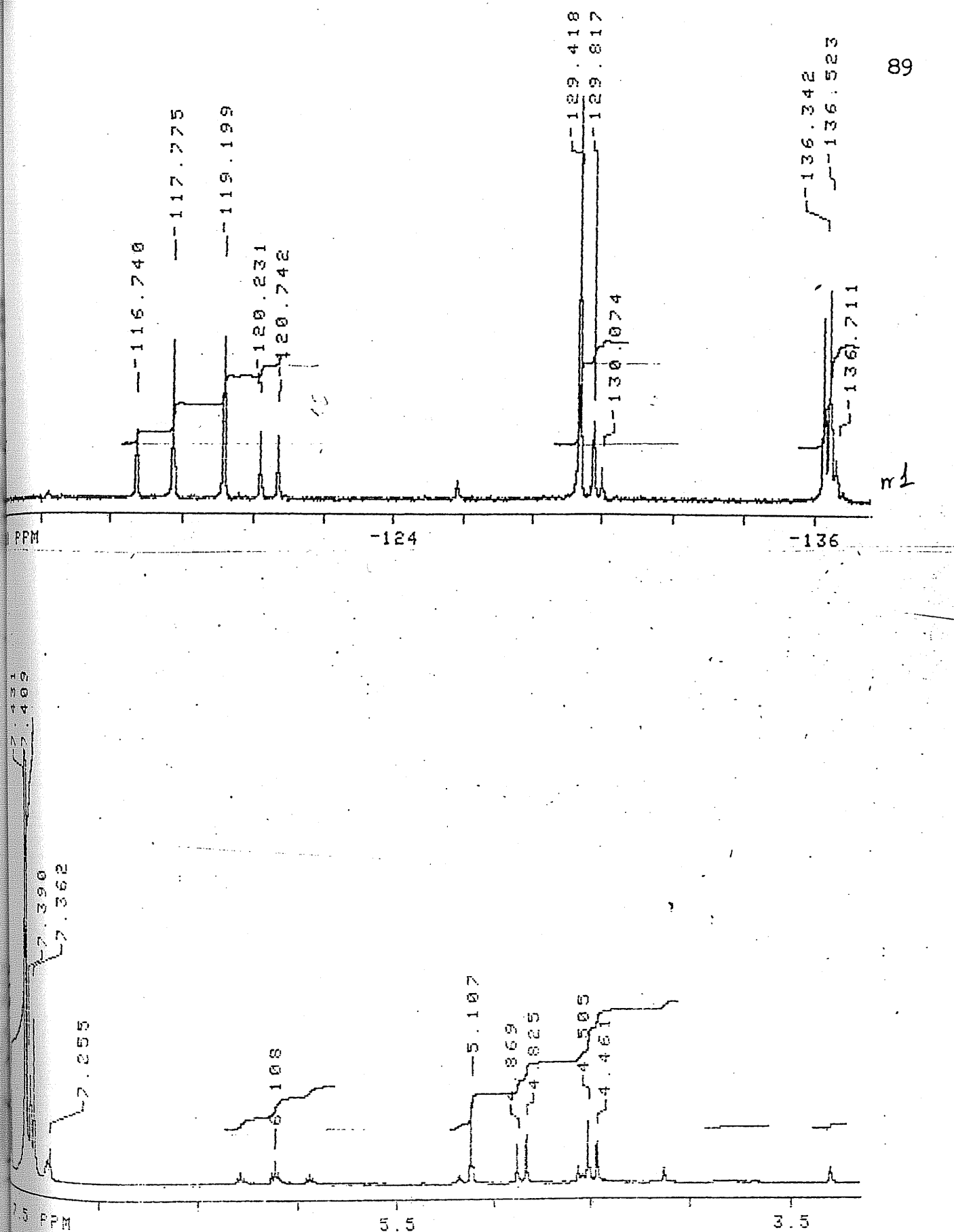
Гідроліз енаміносульфідів (12 а-г) призводить до утворення  $\beta$ -кетосулфідів (31 а-г):



де  $\text{R}_f = (\text{CF}_2)_3\text{H}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (а);

$\text{R}_f = \text{CF}_2\text{H}$ ,  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  (б),  $\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$  (в),  $\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9$  (г),  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (д)

Таким чином, 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфіди виявились перспективними синтонами для одержання нових ненасичених флуоросірковмісних сполук різних типів - олефінів, ацетиленів, енамінів, кетонів.



Малюнок 2.10 Спектри ЯМР  $^{19}\text{F}$  та  $^1\text{H}$  сполуки (29) (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )

Таблиця 2.8

Виходи, константи і данні елементного аналізу кетосульфідів (31а-д).

N спо- лу- ки.	Ви- хід, %	Т. кип., °C (тиск, мм рт. ст.	Виявлено, %			Формула	Обчислено, %		
			С	Н	S		С	Н	S
31а	73	123-125 (0.06)	44.19	3.01	11.06	$C_{12}H_{10}F_6OS$	45.57	3.19	10.14
31б	47	20-22 (0.1)	37.32	4.78	20.86	$C_5H_8F_2OS$	38.95	5.23	20.80
31в	71	85-85 (15)	42.09	5.54	19.14	$C_6H_{10}F_2OS$	42.84	5.99	19.06
31г	53	34-36 (0.09)	45.98	6.44	17.55	$C_7H_{12}F_2OS$	46.13	6.64	17.60
31д	47	95-97 (0.06)	55.27	4.24	14.68	$C_{10}H_{10}F_2OS$	55.54	4.66	14.83

Таблиця 2.9  
Параметри спектрів ЯМР кетосульфідів (31а-д).

N спо- луки	Спектр ПМР, $\delta$ , м.д., ( $\text{CDCl}_3$ )	Спектр ЯМР $^{19}\text{F}$ , $\delta$ , м.д., ( $\text{CDCl}_3$ )
31а	7.25 м (5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.07 т.т (1H, $\text{HCF}_2$ , $^2J_{\text{HF}}$ 52.4, $^3J_{\text{HF}}$ 5.8 Гц), 3.63 с (2H, $\text{CH}_2$ ), 3.30 с (2H, $\text{CH}_2$ )	-119.84 м (2F, $\text{CF}_2\text{CO}$ ), -131.79 м (2F, $\text{CF}_2$ ), -137.97 д.м (2F, $\text{CF}_2\text{H}$ , $^2J_{\text{FH}}$ 52,4 Гц)
31б $\text{C}_6\text{D}_6$	5.53 т (1H, $\text{HCF}_2$ , $^2J_{\text{HF}}$ 53.5 Гц), 2.89 с (2H, $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 2.07 к (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц), 0.88 т (3H, $\text{CH}_3$ , $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц)	-128.41 д (2F, $\text{CF}_2\text{H}$ , $^2J_{\text{FH}}$ 53.5 Гц)
31в $\text{C}_6\text{D}_6$	5.41 т (1H, $\text{HCF}_2$ , $^2J_{\text{HF}}$ 53.8 Гц), 2.76 с (2H, $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 2.00 т (2H, $\text{CH}_2$ ), 1.19 сек (2H, $\text{CH}_2$ ), 0.61 т (3H, $\text{CH}_3$ )	-128.15 д (2F, $\text{CF}_2\text{H}$ , $^2J_{\text{FH}}$ 53.8 Гц)
31г	6.04 т (1H, $\text{HCF}_2$ , $^2J_{\text{HF}}$ 53.5 Гц), 3.39 с (2H, $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 2.43 т (2H, $\text{CH}_2$ ), 1.52 м (2H, $\text{CH}_2$ ), 1.41 м (2H, $\text{CH}_2$ ), 0.85 т (3H, $\text{CH}_3$ )	-128.64 д (2F, $\text{CF}_2\text{H}$ , $^2J_{\text{FH}}$ 53.8 Гц)
31д	7.23 м (5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.92 т (1H, $\text{HCF}_2$ , $^2J_{\text{HF}}$ 53.7 Гц), 3.60 с (2H, $\text{CH}_2$ ), 3.24 с (2H, $\text{CH}_2$ )	-128.37 д (2F, $\text{CF}_2\text{H}$ , $^2J_{\text{FH}}$ 53.7 Гц)

П р и м і т к а ІЧ спектри,  $\nu_{\text{C=O}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 31а 1740 (плівка),  
31д 1750 (плівка).



## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Рентгеноструктурне дослідження монокристалу сполуки (4) з лінійними розмірами  $0.16 \times 0.31 \times 0.53$  мм проведене при кімнатній температурі на чотирикružному автоматичному дифрактометрі CAD-4-ENRAF-NONIUS [CuK $_{\alpha}$ -випромінення ( $\lambda$  1.54178 Å), графітовий монохроматор, відношення швидкостей сканування  $\omega/\theta$  1.2,  $\theta_{\max}$  58°,  $0 \leq h \leq 11$ ,  $0 \leq k \leq 12$ ,  $-12 \leq l \leq 12$ , зібрано 1625 відбиттів, 1480 незалежних відбиття (R-фактор усереднення 0.023). Для визначення параметрів елементарної комірки і матриці орієнтації було використано 22 рефлексії з  $24.7 < \theta < 33.4^\circ$ . Кристали моноклінні,  $a$  9.987(7),  $b$  10.781(8),  $c$  10.695(7) Å,  $\beta$  101.58(5)°,  $V$  1128.1 Å<sup>3</sup>,  $M$  274.66,  $Z$  4,  $d_{\text{обч}}$  1.62 г/см<sup>3</sup>,  $\mu$  51.14 см<sup>-1</sup>, просторова група  $P2_1/c$ . Структура розшифрована прямим методом і уточнена методом найменших квадратів у повноматричному анізотропному наближенні з використанням комплексу програм CRYSTALS [120]. При уточненні структури використана одинична вагова схема. В уточненні структури використано 1301 відбиття з  $I > 3\sigma(I)$ . Усі атоми Н виявлені об'єктивно з різнісного синтезу електронної густини, однак уточнювались з фіксованими позиційними і тепловими параметрами. Остаточні значення факторів розходжуваності  $R$  0.037,  $R_w$  0.039,  $GOF$  1.659,  $\Delta(\rho)_{\max}$  0.18,  $\Delta(\rho)_{\min}$  -0.28 е/Å<sup>3</sup>. Усі рентгеноструктурні розрахунки виконані на PC-AT/486. Координати атомів та їхні теплові параметри  $U_{\text{ізо}}$  наведені в табл. 3.

Рентгеноструктурне дослідження сполуки (5a) проведено при 20°C.  $\theta_{\max}$  56°,  $-16 \leq h \leq 15$ ,  $0 \leq k \leq 11$ ,  $0 \leq l \leq 10$ , 2029 відбиттів (з них 1889 незалежних,  $R_{\text{int}}$  0.033). Кристали моноклінні,  $a$  15.006(6),  $b$  10.470(6),  $c$  9.632(3) Å,  $\beta$  107.27 (3),  $V$  1445 Å<sup>3</sup>,  $M$  370.3,  $Z$  4,  $d_{\text{обч}}$



$1.70 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu$   $29.47 \text{ см}^{-1}$ ,  $F(000)$  744, просторова група  $P2_1/c$ . Розмір дослідженого монокристалу  $0.60 \times 0.28 \times 0.12 \text{ мм}$ . Структура розшифрована прямим методом і уточнена в анізотропному повноматричному наближенні [249 параметрів, в уточненні використано 1889 відбиттів з  $I > 2\sigma(I)$ ]. Всі атоми водню виявлені з різничного синтезу електронної густини і уточнені ізотропно. На остаточних етапах уточнення була включена поправка на ізотропну екстинкцію.

Остаточні значення факторів розходжуваності  $R(F^2)$  0.043 і  $R_w(F^2)$  0.114, GOF 1.066,  $\Delta(\rho)_{\max}$  0.46,  $\Delta(\rho)_{\min}$   $-0.31 \text{ е/Å}^3$ . Усі розрахунки виконані із застосуванням комплексу програм SHELXTL. Координати неводневих атомів наведені у таблиці 4, а координати атомів водню в табл. 5.

1,1-Дигідрополіфлуороалкілсульфід (1). До суспензії 1 моля тонкоподрібненого КОН в 150 мл ДМСО додавали при  $20^\circ\text{C}$  1 моль тіолу чи тіофенолу. Суміш перемішували в струмені аргону 2 год і прикапували розчин 0.5 моля тозилату 1,1-дигідрополіфлуороалкілового спирту в 150 мл ДМСО. Реакційна суміш розігрівалась, температуру підтримували в інтервалі  $20\text{--}25^\circ\text{C}$ . Після перемішування протязі 3 год до суміші додавали 400 мл води і 400 мл ефіру, перемішували 10 хв, суміш переносили в ділительну лійку, ефірний шар відділяли, промивали водою (3x150 мл), сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ефір відганяли, залишок фракціонували у вакуумі. (див. табл. 1,2)

2,2,3,3,4,4,5,5 - октафлуоропентилбензилсульфоксид (2). До суспензії 0.01 моль  $\text{SeO}_2$  в 5 мл етанолу додали 0.0103 моля  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1.16 г 30 %-ного розчину), розчин, що

утворився через 0.5 год прикапали до розчину 3.38 г (0.01 моля) сульфїда в 20 мл етанолу при охолодженні холодною водою. Через 1 год розчин вилили у 100 мл насиченого водного розчину NaCl, осад, що випав, відфільтрували, промили водою і очищували перекристалізацією з водного етанолу. Вихід 85%, т.пл. 73–75°C. Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 7.44 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.78 т.т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  51.1,  $^3J_{\text{HF}}$  5.6 Гц),  $\delta_A$  4.42,  $\delta_B$  4.30 (AB,  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{AB}}$  12.9 Гц), 4.12 –3.30 м (2H,  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): –108.95 с, –123.81 с, –128.69 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), –137.45 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  51.1 Гц). Виявлено, % : C 40.17; H 2.82; S 9.38.  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_8\text{OS}$ . Обчислено, % : C 40.68; H 2.85; S 9.05.

2,2,3,3-Тетрафлуоропропілсульфоксиди (3 а-в) та 2,2,3,3,4,4,5,5-октафлуоропентилбензилсульфоксид (2). До розчину 0.01 моля сульфїду (1г-е) в 5 мл  $\text{CHCl}_3$  додавали 0.011 моля 80%-ного  $t\text{-BuOOH}$ , кип'ятили 12 год. Випарювали, очищували кристалізацією з гексану.

н-Б у т и л -2,2,3,3-т е т р а ф л у о р о п р о п і л с у л ь ф о к с и д (3а). Вихід 64%. Т.пл. 42–44°C. Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 5.90 т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.2,  $^3J_{\text{HF}}$  3.5 Гц), 3.28 м (2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 2.82 м (2H,  $\text{CH}_2\text{SO}$ ), 1.75 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.46 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.93 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  5.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): –113.49 м (2F,  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ), –136.22  $\delta_A$ , –138.22  $\delta_B$  (д. AB,  $\text{HCF}_2$ ,  $J_{\text{AB}}$  305 Гц,  $^2J_{\text{HF}}$  53.2 Гц). Виявлено, % : C 38.57; H 5.11; S 14.54.  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{F}_4\text{OS}$ . Обчислено, % : C 38.17; H 5.49; S 14.56.

Ф е н і л - 2,2,3,3 -т е т р а ф л у о р о п р о п і л с у л ь ф о к с и д (3б). Вихід 74%. Т.пл. 57°C. Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,

$\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 7.80 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.97 т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  54.1,  $^3J_{\text{HF}}$  4.3 Гц), 3.55–3.22 м (2H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): -113.48 м (2F,  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ), -136.07  $\delta_A$ , -138.06  $\delta_B$  (д. АВ,  $\text{HCF}_2$ ,  $J_{\text{AB}}$  311 Гц,  $^2J_{\text{HF}}$  54.1 Гц). Виявлено, % :C 46.28; H 3.56; S 12.55.  $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_4\text{OS}$ . Обчислено, % :C 45.00; H 3.36; S 13.35.

Бензил -2,2,3,3-тетрафторпропілсульфоксид (ЗВ). Вихід 71%. Т.пл. 63°C. Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 7.41 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.93 т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  50.1,  $^3J_{\text{HF}}$  4.2 Гц), 4.19  $\delta_A$ , 4.12  $\delta_B$  (АВ, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $J_{\text{AB}}$  12.6 Гц), 3.21 м (2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): -113.25 м (2F,  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ), -136.54  $\delta_A$ , -138.17  $\delta_B$  (д. АВ,  $\text{HCF}_2$ ,  $J_{\text{AB}}$  304 Гц,  $^2J_{\text{HF}}$  50.1 Гц). Виявлено, %:C 47.05; H 3.99; S 12.85.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{OS}$ . Обчислено, %: C 47.24; H 3.96; S 12.61.

(R) -Феніл - 2,2,3,3 - тетрафторпропіл - сульфоксид (За\*). (Усі операції проводили в атмосфері аргону). До розчину 0.006 моля (R,R)-діетилтартрата в 10 мл дихлорметану швидко додали при перемішуванні 0.003 моля тетраізопропоксититану. Через 2.5 хв з допомогою мікрометричного шприца додали 54 мкл води при інтенсивному перемішуванні з перервою у 15 с після кожної краплі. Суміш перемішували на протязі 20 хв при к.т. з наступним охолодженням до -22°C на протязі наступних 20 хв без перемішування. Реакція починалась після швидкого введення 0.003 моля сульфїду і 0.006 моля попередньо охолодженого до -22°C трет.-бутилгідропероксиду. Реакційну суміш залишали на 16 год при -22°C, потім виливали в розчин 3 г  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  і 1 г лимонної кислоти у суміші 30 мл води, 15 мл 1,4-діоксану та 25 мл діетилового ефіру і

перемішували 15 хв. Водну фазу екстрагували діетиловим ефіром (3×20 мл), ефірний розчин сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ефір випарювали, залишок промивали 25 мл води і відфільтровували. Продукт очищували хроматографією на силікагелі (елюент - суміш гексан/етилацетат 4/1). Вихід 36%. Для розчину 0.1991 г продукту в 10 мл ацетону  $\alpha_{578} = +2.74$ ;  $\alpha_{546} = +3.21$ ;  $\alpha_{436} = +3.1$ ;  $\alpha_{406} = +3.08$ ;  $\alpha_{366} = +3.05$ .

1 -Х л о р-2,2,3,3-т е т р а ф л у о р о п р о п і л ф е н і л-с у л ь ф о к с и д. (4). До розчину 1 ммоль сульфоксида (3б) в 5 мл хлороформу додавали розчин 1 ммоль  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  у 2 мл  $\text{CHCl}_3$ . Суміш кип'ятили 2 год. Розчинник випарювали, залишок очищували кристалізацією. Вихід 92 %, т.пл. 79–81 °С. Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.16 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.77 т.д.д (1H,  $\text{HCF}_2\text{CF}_a\text{F}_b$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  51.0,  $^3J_{\text{HF}}$  7.5 Гц), 4.46 д.д (1H,  $\text{CHClCF}_a\text{F}_b$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  8.6 Гц). ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_F$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_A$  -118.84,  $\delta_B$  -121.85 (AB,  $\text{CF}_2\text{CHCl}$ ,  $J_{AB}$  274 Гц),  $\delta_A$  -136.23 д,  $\delta_B$  -140.19 д (AB,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $J_{AB}$  304,  $^2J_{\text{FH}}$  51.0 Гц). Виявлено, %: S 11.92; Cl 13.00.  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClF}_4\text{OS}$ . Обчислено, %: S 11.67; Cl 12.91.

1,1-Д и г і д р о п о л і ф л у о р о а л к і л с у л ь ф о н и (5). До розчину 0.03 моля сульфїда (1) в 100 мл льодяної оцтової кислоти додавали 0.13 моля  $\text{H}_2\text{O}_2$  (14 мл 30%-ного розчину). Суміш залишали на 24 год, осад, що випадав, відфільтровували, додаванням води до фільтрату виділяли додаткову кількість продукта. Об'єднані осад очищували перекристалізацією.

Б е н з и л -2,2,3,3,4,4,5,5 -о к т а ф л у о р о п е н т и л-с у л ь ф о н (5а). Вихід 73%, т.пл. 110–112°С (етанол). Спектр ПМР

( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 7.44 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.75 т.т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  51.1,  $^3J_{\text{HF}}$  5.5 Гц), 4.67 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.19 т (2H,  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  17.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): -111.13, -123.94, 129.75 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -137.65 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  51.1 Гц). Виявлено, %: С 38.91 Н 2.89; S 8.68.  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_8\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 38.92; Н 2.72; S 8.66.

н-П е н т и л - 2,2,3,3-т е т р а ф л у о р о п р о п і л с у л ь ф о н. (5б). Вихід 78%, т.пл. 47-48°C (водний етанол). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 6.08 т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.3,  $^3J_{\text{HF}}$  5.2 Гц), 3.57 т (2H,  $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{S}$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  14.3 Гц), 3.01 т (2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.0 Гц), 1.79 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38 м (4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.90 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.0 Гц), Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): -116.16 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -139.42 д.м (2F,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  53.3 Гц). Виявлено, %: С 37.95; Н 6.02; S 13.41.  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{F}_4\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 38.40; Н 5.64; S 12.81.

н - Д о д е ц и л - 2,2,3,3 - т е т р а ф л у о р о п р о п і л с у л ь ф о н (5в): Вихід 74%, т.пл. 63-65°C (водний етанол). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 6.09 т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.2,  $^3J_{\text{HF}}$  5.4 Гц), 3.55 т (2H,  $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{S}$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  12.8 Гц), 3.00 т (2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.0 Гц), 1.79 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.21 уш.с (18H,  $(\text{CH}_2)_9$ ), 0.84 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  8.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): -116.11 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -139.61 д.м (2F,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  54.2 Гц). Виявлено, %: С 52.12; Н 7.02.  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{F}_4\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 51.70; Н 7.32.

Б е н з и л - 2,2,3,3 - т е т р а ф л у о р о п р о п і л с у л ь ф о н (5г): Вихід 78%, т.пл. 87-88 °C ( $\text{CHCl}_3$ ). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.45 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.12 т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.6,  $^3J_{\text{HF}}$  5.6 Гц), 4.41 с (2H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.51 т (2H,  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  14.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -115.21 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -138.36 д.м (2F,

$\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52.6 Гц). Виявлено, %: С 44.16; Н 3.57; S 12.03.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 44.44; Н 3.73; S 11.87.

2,2,3,3,4,4,5,5 - О к т а ф л у о р о п е н т а н с у л ь ф о - х л о р и д (6).

а. До розчину 0.02 моля сульфона (5а) у 50мл  $\text{CHCl}_3$  прикапали при 20 °С розчин 0.03 моля  $\text{Cl}_2$  у 75 мл  $\text{CHCl}_3$ . Суміш перемішували 4 год, розчинник випарювали, залишок фракціонували. Вихід сульфохлорида (6) 53%.

б. У розчин, що містив 0.02 моля сульфїду (1а) і 0.04 моля води в 30 мл оцтової кислоти, пропускали повільний струмїнь хлору при  $-5 \pm 0$  °С на протязі 3 год, додали 60 мл води, органічний шар відділяли і фракціонували у вакуумі. Вихід 71%, т.кип. 77-80 °С (12 мм рт.ст.) Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CCl}_4$ ): 5.97 т.т (1Н,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.0,  $^3J_{\text{HF}}$  5.2 Гц), 4.28 т (2Н,  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  17.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CCl}_4$ ): -112.47, -124.02, -128.81 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -137.39 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52.1 Гц).

Т р и с ( д и м е т и л а м і н о ) ф о с ф а з о - N - ( 1 - б е н - з и л т і о - 3,3,4,4,5,5 - г е к с а ф л у о р о ) п е н т е н - 2 - і л (9). До розчину 0.02 моля сульфїда (1а) в 30 мл ефіру додали розчин 0.04 моля трис(диметиламіно)імідофосфату (7) в 40 мл ефіру. Суміш перемішували при кімнатній температурі 8 год, осад відфільтрували, фільтрат промили водою (2х30 мл), ефірний розчин сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ефір випарювали, залишок фракціонували у вакуумі. Вихід 75%, т.кип. 175-177°С (0.07 мм.рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CCl}_4$ ): 7.14 м (5Н,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.14 т.т (1Н,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.0,  $^3J_{\text{HF}}$  6.6 Гц), 5.39 д (1Н,  $\text{CH=}$ ,



$J_{\text{HF}}$  2.9 Гц), 3.67 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.49 д (18H,  $6\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{HF}}$  9.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CCl}_4$ ): -115.83, -133.81 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -138.23 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  53.0 Гц). Виявлено, %: С 45.80; Н 5.14; N 11.91.  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{N}_4\text{PS}$ . Обчислено, %: С 45.37; Н 5.71; N 11.76.

1-Бензилтіо-2,3,3,4,4,5,5-гептафторопентен-1 (10). До розчину 0.012 моля сульфїду (1a) в 30 мл ефіру прикапали при 20 °С на протязі 0.5 ч розчин 0.006 моля трис(диметиламіно)-N-етил-імідофосфату (8) в 40 мл ефіру. Суміш перемішували 8 год, додали 100 мл води, ефірний шар відділяли, сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , розчинник випарювали і залишок фракціонували у вакуумі. Вихід 68%. Т.кип. 83-85 °С (0.09 мм.рт.ст.). Спектр ПМР ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , м.ч.): 7.22 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.99 д (1H,  $\text{CH=}$ ,  $J_{\text{HF}}$  32.4 Гц), 5.81 т.т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.2,  $^3J_{\text{HF}}$  5.2 Гц), 3.90 с (2H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , м.ч.): -118.74 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -127.01 м (1H,  $\text{CF=}$ ), -131.84 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -138.29 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52.2 Гц). Виявлено, %: С 45.20; Н 3.35; S 10.48.  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{F}_7\text{S}$ . Обчислено, %: С 45.28; Н 2.85; S 10.07.

1-Алкїлтіо-2-полїфтороалкїлацетиленї (11). До розчину 0.15 моля сульфїда (XV) у 150 мл сухого діоксану додавали 15-20 мг 18-краун-6 і 0.6 моля тонко подрібненого КОН, суспензію перемішували на протязі 12 год. Осад відфільтровували, фільтрат випарювали. Залишок розчиняли у 100 мл ефіра, промивали водою (2x50мл), осушували  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и випарювали у вакуумі (10-20 мм.рт.ст.). Залишок фракціонували у вакуумі.

1-Бензилтіо-3,3,4,4,5,5-гексафторопен-

т и н -1 (11а). Вихід 52%. Т.кип. 76-78°C (0.03 мм.рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 7.32 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.69 т.т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.2,  $^3J_{\text{HF}}$  5.6 Гц), 3.57 с (2H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): -99.12, -131.90 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -137.78 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52.2 Гц). Виявлено, %: С 47.90; Н 2.74; S 10.22.  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_6\text{S}$ . Обчислено, %: С 48.32; Н 2.70; S 10.75.

1 -Е т и л т і о -3,3-д и ф л у о р о -п р о п і н - 1 (11б). Вихід 47%. Т.кип. 17-19 °С (0.09 мм рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.  $\text{DMSO-d}_6$ ): 6.43 т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.8 Гц), 2.61 к (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5 Гц), 1.16 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{DMSO-d}_6$ ): -103.98 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52.8 Гц).

1 -Б у т и л т і о -3,3-д и ф л у о р о -п р о п і н - 1 (11в). Вихід 55%. Т.кип. 26-28 °С (0.08 мм рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.  $\text{CDCl}_3$ ): 5.92 т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  54.0 Гц), 2.95 т (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4 Гц), 1.52 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.35 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -105.28 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  54.0 Гц). Виявлено, %: С 50.92; Н 5.95; S 19.55.  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 51.19; Н 6.14; S 19.53.

1-Б е н з и л т і о -3,3-д и ф л у о р о -п р о п і н - 1 (11г). Вихід 58 %. Т.кип. 64-66 °С (0.06 мм рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.  $\text{CDCl}_3$ ): 7.29 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.13 т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  54.0 Гц), 3.93 с (2H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -105.13 д.м (2F,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  54.0 Гц). Виявлено, %: С 59.68; Н 3.83; S 15.99.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 60.59; Н 4.07; S 16.18.

1-А л к і л т і о -2 -м о р ф о л і н о - $\omega$ -Н-п е р ф л у о р о -а л к е н и-1 (12). Суміш 0.1 моля ацетиленилсульфіда і 0.1 моля



морфоліна перемішували 4 год при кімнатній температурі і фракціонували у вакуумі.

1-Бензилтіо-2-морфоліно-3,3,4,4,5,5-гексафлюоропентен-1 (12а). Вихід 65 %. Т.кип. 107-109°C (0.05 мм.рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.31 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.50 с (1H,  $\text{CH=}$ ), 5.99 т.т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.4,  $^3J_{\text{HF}}$  5.8 Гц), 3.95 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.67 і 2.97 м (8H,  $4\text{CH}_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -110.49, -130.59 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -137.75 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52.4 Гц). Виявлено, %: С 49.69; Н 3.95; S 8.08; N 3.76.  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{NOS}$ . Обчислено, %: С 49.87; Н 4.45; S 8.32; N 3.64.

1-Етилтіо-2-морфоліно-3,3-дифлюоропропен-1 (12б). Вихід 80 %. Т.кип. 140-142°C (12 мм.рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.06 т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.8 Гц), 6.02 с (1H,  $\text{CH=}$ ), 3.72 м (4H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ), 3.02 м (4H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 2.71 к (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5 Гц), 1.32 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -111.89 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  53.8 Гц). Виявлено, %: N 7.01; S 13.51.  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{F}_2\text{NOS}$ . Обчислено, %: N 6.27; S 14.36.

1-Бутилтіо-2-морфоліно-3,3-дифлюоропропен-1 (12в). Вихід 68 %. Т.кип. 101-103°C (0.07 мм.рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.04 т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  54.4 Гц), 6.01 с (1H,  $\text{CH=}$ ), 3.72 м (4H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ), 3.02 м (4H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 2.73 т (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2 Гц), 1.63 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.43 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.93 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -111.74 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  53.8 Гц). Виявлено, %: С 52.62; Н 7.11; S 13.02.  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{F}_2\text{NOS}$ . Обчислено, %: С 52.56; Н 7.62; S 12.76.

1-Бензилтіо-2-морфоліно-3,3-дифлюоропропен-1 (12г). Вихід 84 %. Т.кип. 145-147°C (0.05 мм.рт.ст.).

Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.  $\text{CDCl}_3$ ): 7.31 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.97 т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  56.8 Гц), 5.96 с (1H,  $\text{CH=}$ ), 3.89 с (2H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3.69 м (4H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ), 2.99 м (4H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -112.07 д.м (2F,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  56.8 Гц). Виявлено, %: С 58.40; Н 5.82; S 11.82.  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{NOS}$ . Обчислено, %: С 58.92; Н 6.01; S 11.24.

1 -Б е н з и л с у л ь ф і н і л (с у л ь ф о н і л)-  
2,3,3,4,4,5,5 -г е п т а ф л у о р о п е н т е н -1 (13,14). До  
розчину 0.02 моля сульфоксида (2) чи сульфона (5а) у 75 мл бензола  
додали розчин 0.02 моля триетиламіна в 25 мл бензолу і суміш  
перемішували на протязі 4 год. Реакційну суміш промивали водою (2х30  
мл), бензольний шар сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , розчинник випарювали залишок  
очищали кристалізацією.

1 - Б е н з и л с у л ь ф і н і л - 2,3,3,4,4,5,5 - г е п т а -  
ф л у о р о п е н т е н -1 (13). Вихід 62 %. Т.кип. 126-128°C (0.05  
мм.рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.45 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.41 д  
(1H,  $\text{CH=}$ ,  $J_{\text{HF}}$  33.0 Гц), 6.16 т.т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  51.8,  $^3J_{\text{HF}}$  5.2 Гц),  
 $\delta_{\text{A}}$  4.28,  $\delta_{\text{B}}$  4.14 (AB,  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{AB}}$  12.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  
 $\text{CDCl}_3$ ): -112.51,  $\delta_{\text{A}}$  118.16,  $\delta_{\text{B}}$  118.74 (AB,  $\text{CF}_2$ ,  $J_{\text{AB}}$  293 Гц), -129.64  
м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -137.27 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  51.8 Гц). Виявлено, %: С  
43.08; Н 2.74; S 10.02.  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{F}_7\text{OS}$ . Обчислено, %: С 43.12; Н 2.71; S  
9.59.

1 - Б е н з и л с у л ь ф о н і л - 2,3,3,4,4,5,5 - г е п т а -  
ф л у о р о п е н т е н -1 (14). Вихід 87%. Т.пл. 64-64°C (з суміші  
ефір-гексан). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.35 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.24 д  
(1H,  $\text{CH=}$ ,  $J_{\text{HF}}$  30.6 Гц), 5.92 т.т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  54.0,  $^3J_{\text{HF}}$  5.4 Гц),  
4.37 с (2H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -106.94 м (1F,

CF=), -118.72, -128.89 м (2F, CF<sub>2</sub>), -137.15 д.м (2F, CF<sub>2</sub>H, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 54.0 Гц). Виявлено, %: С 41.05; Н 2.75; S 9.31. C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>F<sub>7</sub>O<sub>2</sub>S. Обчислено, %: С 41.15; Н 2.60; S 9.15.

1 - Алкілсульфоніл (сульфініл)-2-морфоліно-ω-Н-перфлуороалкени-1 (15,16). До розчину 0.02 моля сульфона (5) чи сульфоксида (2) у 75 мл бензола додали розчин 0.04 моля морфоліна в 25 мл бензолу і суміш перемішували на протязі 4 год. Реакційну суміш промивали водою (2x30 мл), бензольний шар сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, розчинник випарювали, залишок очищували кристалізацією.

1 - Бензилсульфініл-2-морфоліно-3,3,4,4,5,5-гексафлуоропентен-1 (15). Вихід 78%, т.пл. 67-69°C (етанол-вода). Спектр ПМР (δ, м.ч., CDCl<sub>3</sub>): 7.30 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.02 с (1H, CH=), 5.93 т.т (1H, CHF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52.2, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 5.5 Гц), δ<sub>A</sub> 4.27, δ<sub>B</sub> 3.94 (AB, CH<sub>2</sub>, J<sub>AB</sub> 12.2 Гц), 3.48 і 2.69 м (8H, 4CH<sub>2</sub>, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (δ<sub>F</sub>, м.ч., CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>A</sub> 109.53, δ<sub>B</sub> 110.96 (AB, CF<sub>2</sub>, J<sub>AB</sub> 282 Гц), -130.00 м (2F, CF<sub>2</sub>), -137.84 д.м (2F, CF<sub>2</sub>H, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 52.2 Гц). Виявлено, %: С 47.64; Н 4.07; N 3.49; S 8.24. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>S. Обчислено, %: С 47.88; Н 4.27; N 3.49; S 7.99.

1 - Бензилсульфініл-2-морфоліно-3,3,4,4,5,5-гексафлуоропентен-1 (16a). Вихід 84%. Т.пл. 98-100°C (з суміші етанол-вода). Спектр ПМР (δ, м.ч., CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): 7.45 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.69 т.т (1H, CHF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 50.7, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 5.2 Гц), 6.17 с (1H, CH=), 4.58 с (2H, CH<sub>2</sub>), 3.63 и 3.29 м (8H, 4CH<sub>2</sub>, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (δ<sub>F</sub>, м.ч., CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): -108.09, -127.89 м (2F, CF<sub>2</sub>), -137.15 д.м (2F, CF<sub>2</sub>H, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 50.7 Гц). Виявлено, %: С

45.88; H 4.08; N 3.33; S 8.37.  $C_{16}H_{17}F_6NO_3S$ . Обчислено, %: C 46.04; H 4.11; N 3.36; S 7.68.

1 -А м і л с у л ь ф о н і л - 2 -м о р ф о л і н о -3,3 -д и -  
ф л у о р о п р о п е н-1 (16б). Вихід 59%, т.пл. 47-49°C (етанол).  
Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $CDCl_3$ ): 7.59 т (1H,  $HCF_2$ ,  $^2J_{HF}$  52.2 Гц), 5.16 с  
(1H,  $CH=$ ), 3.78 м (4H,  $O(CH_2)_2$ ), 3.31 м (4H,  $N(CH_2)_2$ ), 3.02 т (2H,  
 $CH_2$ ,  $^3J_{HH}$  7.2 Гц), 1.80 м (2H,  $CH_2$ ), 1.38 м (4H,  $CH_2CH_2$ ), 0.92 т  
(3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $\delta_F$ , м.ч.,  $CDCl_3$ ): -120.10 д  
( $HCF_2$ ,  $^2J_{FH}$  52.2 Гц). Виявлено, %: C 48.35; H 7.15; S 10.86.  
 $C_{12}H_{21}F_2NO_3S$ . Обчислено, %: C 48.47; H 7.12; S 10.78.

1 -Д о д е ц и л с у л ь ф о н і л -2 -м о р ф о л і н о -3,3 -  
д и ф л у о р о -п р о п е н-1 (16в). Вихід 64%, т.пл. 48-50°C  
(етанол). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $CDCl_3$ ): 7.58 т (1H,  $HCF_2$ ,  $^2J_{HF}$  54.5  
Гц), 5.16 с (1H,  $CH=$ ), 3.78 м (4H,  $O(CH_2)_2$ ), 3.32 м (4H,  $N(CH_2)_2$ ),  
3.03 н (2H,  $CH_2$ ,  $^3J_{HH}$  7.5 Гц), 1.82 м (2H,  $CH_2$ ), 1.5-1.3 м (18H,  
 $(CH_2)_9$ ), 0.88 т (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $\delta_F$ , м.ч.,  
 $CDCl_3$ ): -120.09 д ( $HCF_2$ ,  $^2J_{FH}$  54.5 Гц). Виявлено, %: C 57.68; H  
8.97; S 8.40.  $C_{19}H_{35}F_2NO_3S$ . Обчислено, %: C 57.69; H 8.92; S 8.11.

1 -Б е н з и л с у л ь ф о н і л -2-м о р ф о л і н о -3,3-д и -  
ф л у о р о -п р о п е н-1 (16г). Вихід 66%. Т.пл. 101-103°C  
(етанол). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $CDCl_3$ ): 7.32 м (5H,  $C_6H_5$ ), 6.96 т  
(1H,  $HCF_2$ ,  $^2J_{HF}$  51.0 Гц), 4.91 с (1H,  $CH=$ ), 4.20 с (2H,  $CH_2$ ), 3.65 м  
(4H,  $O(CH_2)_2$ ), 3.14 м (4H,  $N(CH_2)_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $\delta_F$ , м.ч.,  
 $CDCl_3$ ): -120.87 д ( $HCF_2$ ,  $^2J_{FH}$  51.0 Гц). Виявлено, %: C 52.88; H  
5.09; S 10.44.  $C_{14}H_{17}F_2NO_3S$ . Обчислено, %: C 52.98; H 5.40; S 10.10.

1 -Б е н з и л с у л ь ф о н і л -2 -і м і н о (д и м е т и л -

г і д р а з о н о) -3,3,4,4,5,5-г е к с а ф л у о р о п е н т а н и (17). До розчину 0.02 моля сульфона (5а) у 75 мл бензолу додавали 0.04 моля триетиламіну, а через 5 хв - 0.02 моля первинного аміну чи гідразину. Реакційну суміш перемішували на протязі 4 год, промивали водою (2х30 мл), бензольний шар сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , розчинник випарювали, залишок очищували кристалізацією з етанолу.

1 -Б е н з и л с у л ь ф о н і л -2 -т р е т -б у т и л -і м і н о - 3,3,4,4,5,5-г е к с а ф л у о р о п е н т а н (17а). Вихід 76%, т.пл. 113-115°C (етанол). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.42 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.39 т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  51.6,  $^3J_{\text{HF}}$  5.4 Гц), 4.23 с (2H,  $\text{CNCH}_2$ ), 4.07с (2H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1.36 с (9H,  $3\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -111.25, -130.02 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -136.68 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  51.6 Гц). Виявлено, %: С 48.00; Н 4.85; N 3.52; S 8.13.  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{NO}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 47.64; Н 4.74; N 3.47; S 7.94.

1 -Б е н з и л с у л ь ф о н і л -2 -п а р а -т о л і л -і м і н о - 3,3,4,4,5,5-г е к с а ф л у о р о п е н т а н (17б). Вихід 75%, т.пл. 148-150°C (етанол). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.26 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.13, 6.75 д.м (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ -пара), 6.38 т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.8,  $^3J_{\text{HF}}$  5.8 Гц), 4.18 с (2H,  $\text{CNCH}_2$ ), 3.98 с (2H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.29 с (3H,  $3\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -113.71, -131.75 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -137.65 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52.8 Гц). Виявлено, %: С 51.88; Н 3.58; N 3.31; S 7.95.  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{NO}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 52.17; Н 3.91; N 3.20; S 7.33.

1 -Б е н з и л с у л ь ф о н і л -2 -(1-м е т и л б е н з и л) - і м і н о - 3,3,4,4,5,5-г е к с а ф л у о р о п е н т а н (17в). Вихід 49%, т.пл. 88-90°C (етанол). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.40 м (5H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.30-7.05 м (4H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N=}$ ), 6.35 т.т (1H,

$\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.9,  $^3J_{\text{HF}}$  6.0 Гц), 4.73 к (1H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.3 Гц), 4.31 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.00 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.46 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -113.79 м (2F,  $\text{CF}_2$ ),  $\delta_{\text{A}}$  -131.54,  $\delta_{\text{B}}$  -132.60 (AB,  $\text{CF}_2$ ,  $J_{\text{AB}}$  282.2 Гц), -137.98 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52.9 Гц). Виявлено, %: С 53.65; Н 4.28; N 3.05; S 8.17.  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{NO}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 53.21; Н 4.24; N 3.10; S 7.10.

1-Бензилсульфоніл-2-диметилгідрозоно-3,3,4,4,5,5-гексафлуоропентан (17Г). Вихід 62%, т.пл. 130-132°C (етанол). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.36 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.22 т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.2,  $^3J_{\text{HF}}$  6.0 Гц), 4.27 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.03 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.134 с (6H,  $2\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -106.05 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -131.16 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -137.50 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  53.2 Гц). Виявлено, %: С 43.07; Н 4.20; N 7.18; S 8.86.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 43.07; Н 4.13; N 7.18; S 8.21.

1-Бензилсульфоніл-2-пара-хлорбензамідино-3,3,4,4,5,5-гексафлуоропентен-1 (17Д). Суміш сульфона і  $\text{K}_2\text{CO}_3$  у 15 мл сухого ацетонітрилу кип'ятили 5 хв і додавали п-хлорбензамідин. Суміш кип'ятили на протязі 4 год, фільтрували, розчинник випарювали, залишок очищували кристалізацією. Вихід 56% (ефір), т.пл. 98-100°C. Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.61, 7.37 м (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ -пара), 7.30 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.05 с (1H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 5.98 т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.0,  $^3J_{\text{HF}}$  6.0 Гц), 5.26 уш.с (2H,  $\text{NH}_2$ ), 4.26 с (2H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -117.56 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -131.98 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -138.29 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52.0 Гц). Виявлено, %: С 47.34; Н 2.88; N 5.61; Cl 7.28.  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 47.06; Н 3.12; N 5.78; Cl 7.31.



1,7-Біс-(1-бензилсульфоніл-2-іміно-3,3,4,4,5,5-гексафлоропентил)гептан (18). Одержували аналогічно до сполук (17а-г) з 0.02 моля сульфона, 0.04 моля триетиламіна і 0.01 моля 1,7-діаміногептану. Вихід 42%, т.пл. 107-109°C (етанол). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.39 м (10H,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.35 т.т (2H,  $2\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.9 Гц,  $^3J_{\text{HF}}$  5.9 Гц), 4.30 с (4H,  $2\text{COCH}_2$ ), 4.00 с (4H,  $2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.47 м (4H,  $2\text{CH}_2\text{N}=\text{}$ ), 1.59 м (4H,  $2\text{CH}_2$ ), 1.23 м (6H,  $(\text{CH}_2)_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -113.70 м (4F,  $2\text{CF}_2$ ), -132.40 м (4F,  $2\text{CF}_2$ ), -138.15 д.м (4F,  $2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52.9 Гц). Виявлено, %: С 47.26; Н 4.30; S 8.80; N 3.76.  $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ . Обчислено, %: С 47.08; Н 4.33; S 8.11; N 3.54.

1-Бензилсульфоніл-2-аміно-3,3,4,4,5,5-гексафлоропентен-1 (19). У розчин 0.01 моль сульфона (5а) в 75 мл бензолу пропускали при перемішуванні повільний струмінь аміаку на протязі 2 год. Осад відфільтрували, фільтрат промивали водою (2x30 мл), сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и випарювали. В залишку безбарвне масло, що кристалізується при охолодженні. Вихід 79%, т.пл. 47-49°C (ефір-гексан). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CCl}_4$ ): 7.28 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.69 т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.0,  $^3J_{\text{HF}}$  5.2 Гц), 5.40 уш. (2H,  $\text{NH}_2$ ), 4.93 с (1H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 4.09 с (2H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CCl}_4$ ): -119.02, -130.47 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -137.46 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52.0 Гц). Виявлено, %: С 41.59; Н 4.12; S 10.09; N 3.12.  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{NO}_2\text{S}$ . Обчислено, %: С 41.50; Н 3.19; S 9.23; N 4.03.

1-Бензилсульфоніл-1,1-дихлор-2-іміно-

3,3,4,4,5,5-гексафторопентан (20). До розчину 0.003 моля єнаміну (19) у 20 мл  $\text{CCl}_4$  прикапували на протязі 10 хв при перемішуванні і температурі  $-10^\circ\text{C}$  розчин 0.01 моля хлору в 25 мл  $\text{CCl}_4$ . Розчин фільтрували, розчинник випарювали, залишок очищували кристалізацією. Вихід 83%. Т.пл.  $74-76^\circ\text{C}$  (гексан). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 11.65 (11.24\*) м (1H, HN=), 6.98 (6.98\*) м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.01 (5.07\*) т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  51.3,  $^3J_{\text{HF}}$  5.2 Гц), 4.00 (4.49\*) с (2H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -108.87 (-110.97\*), -131.33 (-127.63\*) м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -137.57 (-137.57\*) д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  51.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 163.05\*, 158.89 (C=NH,  $^2J_{\text{CH}}$  Гц), 131.69, 130.98\*, 130.03, 129.60\*, 129.23, 128.94\*, 125.25\*, 123.66 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 115-105 ( $\text{CF}_2$ ), 92.20\*, 89.24 ( $\text{CCl}_2$ ), 56.81\*, 54.27 ( $\text{CH}_2$ ). Виявлено, %: C 34.59; H 2.30; S 7.43; N 3.36; Cl 17.34.  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{F}_6\text{NO}_2\text{S}$ . Обчислено, %: C 34.63; H 2.18; S 7.70; N 3.37; Cl 17.04.

Трис(диметиламіно)фосфазо-N-(1-бензилсульфоніл-3,3,4,4,5,5-гексафторопентен-2-іл) (21). До розчину 0.02 моля сульфона (5a) у 35 мл бензолу додали розчин 0.04 моля трис(диметиламіно)імідофосфату у 10 мл бензолу. Суміш перемішували при кімнатній температурі на протязі 10 год, промили водою, сушили сульфатом натрію, розчинник випарювали. Залишок очищували кристалізацією. Вихід 50 %, т.пл.  $102-103^\circ\text{C}$  (гексан). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 6.50 т.т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.8,  $^3J_{\text{HF}}$  6.4 Гц), 5.28 м (1H, CH=), 4.43 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.75 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.69 с (3H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -115.37, -131.10 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -137.91 д.м (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52.8 Гц). Спектр



ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ): -41.75. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): -147.19 д.т ( $\text{CF}_2(\text{C}=\text{N})$ ,  $^2\text{J}_{\text{CF}}$  24.7 Гц,  $^2\text{J}_{\text{CP}}$  9.4 Гц), 131.81, 131.35, 128.98, 128.77 с ( $6\text{C}_{\text{аром}}$ ), 114-105 м ( $2\text{CF}_2$ ), 109.39 т.т ( $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2\text{J}_{\text{CF}}$  251.3,  $^3\text{J}_{\text{CF}}$  30.2 Гц), 105.93 м ( $\text{CH}=\text{}$ ), 60.20 с ( $\text{CH}_2$ ), 37.65 д ( $6\text{CH}_3$ ,  $^2\text{J}_{\text{CP}}$  4.3 Гц). Виявлено, %: С 42.07; Н 5.10; N 11.00; Р 6.11.  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{PS}$ . Обчислено, %: С 42.52; Н 5.35; N 11.02; Р 6.09.

1 -Бензилсульфоніл-2-пара-нітрофеноксиди -3,3,4,4,5,5-гексафлуоропентен-1 (22). Одержували аналогічно до сполук (17а-г) з 0.02 моля сульфона (5а), 0.04 моля триетиламіна і 0.02 моля п-нітрофенола. Вихід 78%, т.пл. 114-116°C (етанол). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.15, 6.97 д.м (4Н,  $\text{C}_6\text{H}_4$ -пара), 7.37 м (5Н,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.68 с (1Н,  $\text{CH}=\text{}$ ), 5.90 т.т (1Н,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2\text{J}_{\text{HF}}$  51.7 Гц,  $^3\text{J}_{\text{HF}}$  4.8 Гц), 4.34 с (2Н,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -116.16 м ( $2\text{F}$ ,  $\text{CF}_2$ ), -130.29 м ( $2\text{F}$ ,  $\text{CF}_2$ ), -137.67 д.м ( $2\text{F}$ ,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2\text{J}_{\text{FH}}$  51.7 Гц). Виявлено, %: С 46.37; Н 2.87; S 7.42; N 3.11.  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{NO}_5\text{S}$ . Обчислено, %: С 46.06; Н 2.79; S 6.83; N 2.98.

1 -Алкільсульфоніл(сульфініл)-2-оксиди -Н-перфлуороалкани. (24 а-г) і (28) (табл. 6,7). Суспензію 0.01 моля енаміну (16 а-г, 15) в 5 мл конц.  $\text{HCl}$  кип'ятили 10 хв до утворення розплаву. Реакційну суміш охолоджували до 20 °С. Кетони (24а, 28) відфільтровували. У випадку кетонів (24 б, в, г) продукт екстрагували 10 мл  $\text{CDCl}_3$ , розчин промивали 5 мл води, осушували  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і випарювали у вакуумі. Одержані гідрати (27 а-г) дегідрували при нагріванні до 100°C у вакуумі 0.06 мм

рт.ст. на протязі 1 год. (табл. 6,7)

1 - Бензилсульфоніл -2,2-диметокси-3,3,4,-4,5,5-гексафлуоропентан (26). Суспензію 0.01 моля сульфона (24 а) і 0.02 моля  $K_2CO_3$  в 10 мл метанола кип'ятили на протязі 0.5 год, осад відфільтровували і фільтрат випарювали. Залишок перекристалізовували з водного метанола. Вихід 87%, т.пл. 63-65°C. Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $CDCl_3$ ): 7.35 м (5H,  $C_6H_5$ ), 5.96 т.т (1H,  $HCF_2$ ,  $^2J_{HF}$  52.2 Гц,  $^3J_{HF}$  5.1 Гц), 4.36 с (2H,  $CH_2C_6H_5$ ), 3.57 с (6H,  $2CH_3$ ), 3.34 с (2H,  $CH_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $\delta_F$ , м.ч.,  $CDCl_3$ ): -122.12 м (2F,  $CF_2$ ), -130.53 м (2F,  $CF_2$ ), -137.94 д.м (2F,  $HCF_2$ ,  $^2J_{FH}$  52.2 Гц). Виявлено, %: С 43.22; Н 4.32; S 8.77.  $C_{14}H_{16}F_6O_4S$ . Обчислено, %: С 42.64; Н 4.09; S 8.13.

1 - Бензилсульфоніл - 1-(n-хлор) феніл -тіо -2-оксо -3,3,4,4,5,5-гексафлуоропентан (29). До розчину 0.01 моля кетосульфону (24а) в 15 мл бензолу краплями додавали 0.01 моля  $SO_2Cl_2$ , розчин кип'ятили на протязі 2 год. Розчинник випарювали. У залишку - в'язке світло-жовте масло, яке не вдалось очистити перегонкою чи кристалізацією. Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $CDCl_3$ ): 7.62, 7.37 д.м (4H,  $C_6H_4$ -пара), 7.41 м (5H,  $C_6H_5$ ), 6.11 т.т (1H,  $HCF_2$ ,  $^2J_{HF}$  52.7 Гц,  $^3J_{HF}$  5.2 Гц), 4.85  $\delta_A$ , 4.49  $\delta_B$  (AB, 1H,  $COCH$ ,  $J_{AB}$  13.2 Гц), 4.50 с (2H,  $CH_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $\delta_F$ , м.ч.,  $CDCl_3$ ): -117.43  $\delta_A$ , -119.69  $\delta_B$  (AB,  $CF_2CO$ ,  $J_{AB}$  296.9 Гц), -129.39 м ( $CF_2$ ), -136.32 д.м ( $CF_2H$ ,  $^2J_{FH}$  52.7 Гц).

1 - Бензилсульфоніл - 1,1-біс(n-хлорфені-

н і л т і о) -2 -о к с о -3,3,4,4,5,5 - г е к с а ф л у о р о п е н -  
 т а н (30). До розчину 0.002 моля кетосульфону (24a) в 5 мл бензолу  
 додавали 0.0023 моля триетиламіну і 0.0045 моля  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , через 12 год  
 реакційну суміш промивали водою (2x5 мл), сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , розчинник  
 випарювали. У залишку - жовте масло, яке не вдалось очистити пере-  
 гонкою чи кристалізацією. Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.38, 7.29  
 д.м (8H,  $2\text{C}_6\text{H}_4$ -пара), 7.36 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.42 т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$   
 52.3 Гц,  $^3J_{\text{HF}}$  5.0 Гц), 4.52 с (2H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  
 $\text{CDCl}_3$ ): -110.25 м ( $\text{CF}_2\text{CO}$ ), -127.27 м ( $\text{CF}_2$ ), -136.31 д.м ( $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$   
 52.3 Гц).

1 -А л к і л т і о -2-о к с о - $\omega$  -Н -п е р ф л у о р о а л к а -  
 н и (31 а-д). До розчину 0.005 моля енаміну (12) у 5 мл етанолу  
 додавали 2 мл конц.  $\text{HCl}$  і суміш кип'ятили на протязі 0.5 год.  
 Водно-спиртовий азеотроп відганяли у вакуумі (10-20 мм рт.ст.),  
 залишок екстрагували 5 мл  $\text{CDCl}_3$ , промивали водою (2x3 мл), сушили  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і хлороформ випарювали у вакуумі (10-20 мм рт. ст.). У  
 залишку - в'язкі рідини, очищувані фракціонуванням у вакуумі. (табл.  
 8,9).

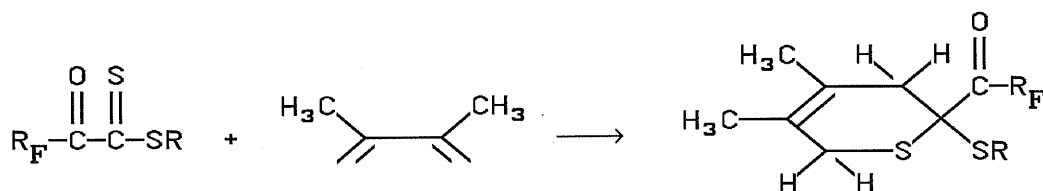
## РОЗДІЛ III

## СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 2-ОКСОДИФЛУОРОДИТІОПІРОВИНОГРАДНОЇ КИСЛОТИ

Нещодавно під час дослідження поліфлуорованих аліфатичних тіоальдегідів [131] та естерів поліфлуороалкандитіокарбонових кислот [108], що проводилось в Інституті органічної хімії НАН України, було показано, що вплив поліфлуороалкільного замісника призводить до істотного збільшення активності тіокарбонільної групи в реакціях циклоприєднання з дієнами. Це дозволило синтезувати нові флуоровмісні похідні тіопіранів, у тому числі такі, що проявляють біологічну активність [132].

Продовжуючи дослідження похідних флуоровмісних дитіокарбонових кислот, ми вивчили можливості синтезу похідних  $\alpha$ -оксополіфлуороалкантионкарбонових кислот на основі 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфідів. Відомо, що флуоровмісні кетони  $R_FCO-R$ , де  $R$  - різні, у тому числі сірковмісні замісники, є ефективними інгібіторами цілого ряду ферментів [130].

Можна припустити, що, наприклад, у випадку реакцій естерів  $\alpha$ -оксодитіокарбонових кислот з дієнами будуть утворюватись флуоровмісні кетони нових типів, що містять як замісник тіопірановий цикл.

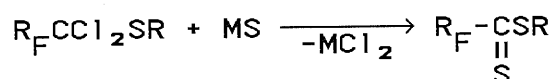


Слід відзначити, що серед представників класу  $\alpha$ -оксотіокарбонових кислот найбільше вивчені відповідні амідні

$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-NR_2$  [133,134]. Перші представники естерів  $\alpha$ -оксодитіокарбонових кислот  $Ar-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-SR$  були синтезовані в 1977 р. [135], відомі також естери дитіощавелевої кислоти  $RO-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-SR$  [136]. Серед флуоровмісних похідних цього класу повідомлялось лише про амід трифлуоротіопіровиноградної кислоти  $CF_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-NR_2$  [137,138].

У даному розділі ми описуємо синтез та деякі властивості першого представника естерів флуоровмісних  $\alpha$ -оксодитіокарбонових кислот – пропілового естеру дифлуородитіопіровиноградної кислоти  $HCF_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-SCH_2CH_2CH_3$  (32).

Для синтезу цієї сполуки ми використали підхід, розроблений раніше для синтезу дитіоестерів перфлуороалканкарбонових кислот, що полягає на заміщенні атомів хлору в молекулі  $\alpha,\alpha$ -дихлорсульфідів на сірку під дією сульфідів цинку чи кадмію [108]:



де  $M = Cd, Zn$

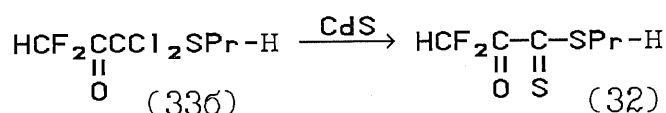
$R_F = H(CF_2)_4$ ,  $R = H-C_3H_7$ ,  $H-C_4H_9$ ,  $CH_2Ph$ ;

$R_F = CF_3(CF_2)_3$ ,  $R = H-C_3H_7$

1,1-Дихлорсульфіди отримують хлоруванням 1,1-дигідросульфідів [139]. Тому спочатку ми дослідили реакцію хлорування  $\beta$ -кетосульфідів (31), одержання яких описане у попередньому розділі цієї роботи. Виявилось, що взаємодія згаданих кетосульфідів з подвійною кількістю сульфурилхлориду призводить до утворення необхідних  $\alpha,\alpha$ -дихлоркетосульфідів (33 а-в):

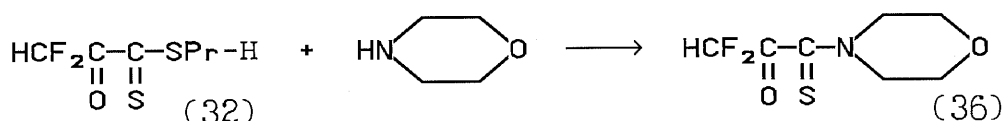




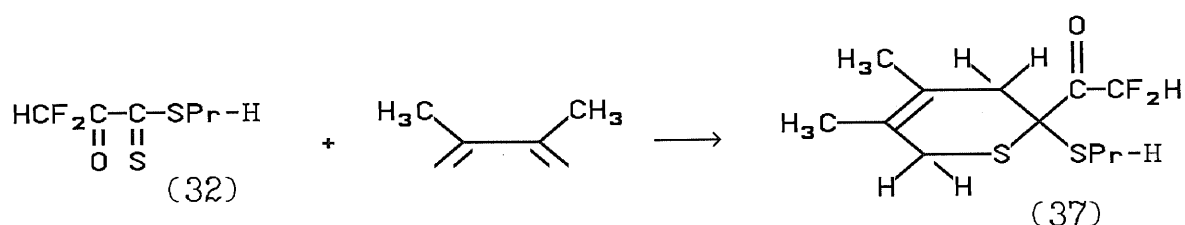


Реакція відбувається при кип'ятінні в ацетонітрилі на протязі 30 хв за механізмом нуклеофільного заміщення, що полегшується координацією атома кадмію з хлором; вихід сполуки (32) становить 53%. Дитіоестер (32) – темно-червона рідина, наявність карбонільної групи підтверджується присутністю в ІЧ-спектрі смуги поглинання  $1738 \text{ см}^{-1}$ .

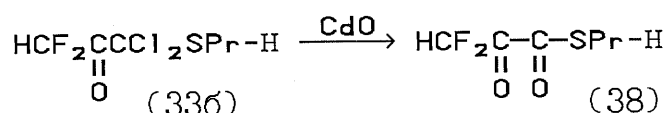
Дитіоестер (32) вступає в реакції нуклеофільного заміщення з вторинними амінами; зокрема, з морфоліном утворює морфолід дифлуоротіонпіровиноградної кислоти (36):



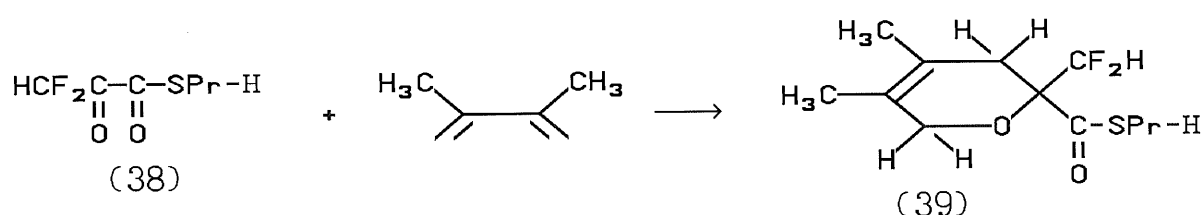
Раніше було показано [139], що наявність електроноакцепторних поліфлуоралкільних замісників у молекулах естерів дитіокарбонових кислот зумовлює їхню активність у реакціях циклоприєднання з дієнами. У той же час відомо [140], що флуоровмісні кетони також здатні вступати в реакції циклоприєднання з дієнами. Молекула (32) має в своєму складі дві потенційно активні в реакціях циклоприєднання групи  $\text{C}=\text{O}$  і  $\text{C}=\text{S}$ . Ми з'ясували, що в сполучі (32) активність тіокарбонільної групи у реакції з диметилбутадієном набагато переважає активність карбонільної групи. Дитіоестер (32) взаємодіє з диметилбутадієном, утворюючи лише 4,5-диметил-2-н-пропілтіо-2-дифлуорацетил-3Н,6Н-тіаїн (37):



Реакція дихлоркетосульфіду (33б) з оксидом кадмію призводить до утворення пропілового естеру дифлуоротіолпіровиноградної кислоти (38):



Сполука (38) не була нами виділена в індивідуальному стані, однак при додаванні до реакційної суміші диметилбутадієну вона також вступає в реакцію циклоприєднання з утворенням 4,5-диметил-2-н-пропілтіокарбокси-2-дифлуорометил-3Н,6Н-дигідропірану (39):



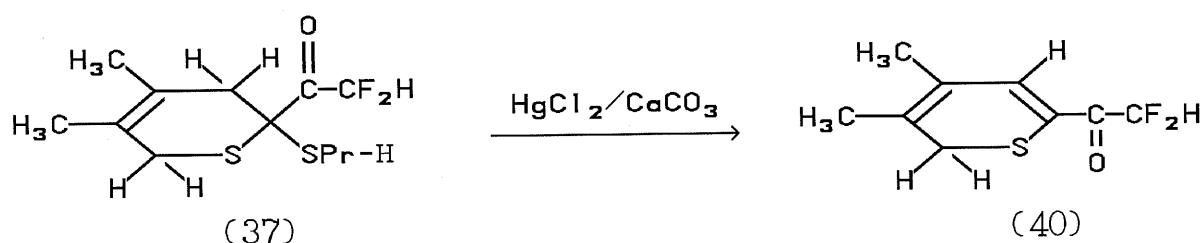
Очевидно, реакція відбувається по С=О- зв'язку α-карбонільної групи, яка є активнішою, ніж карбоксильна, в реакціях циклоприєднання. Ще одним доказом будови сполуки (39) є те, що смуга поглинання С=О- зв'язку в її ІЧ-спектрі зсунута у більш довгохвильову область (1690 см<sup>-1</sup>) у порівнянні зі сполуками (32,37), що містять кето-групу (1725-1740 см<sup>-1</sup>).

Речовини (37) і (39) одержуються одночасно при реакції

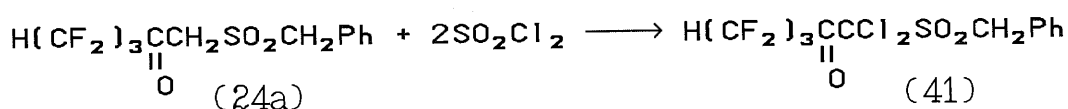


неочищеної суміші  $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{S})\text{SPr-H}$  та  $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{SPr-H}$  з диметилбутадієном і можуть бути розділені фракціонуванням у вакуумі; при цьому вихід тіаїну (37) становить 58%, а дигідропірану (39) – 11%. Будова сполук (37) і (39) підтверджена даними спектроскопії ЯМР  $^1\text{H}$  та  $^{19}\text{F}$  (див. експ. частину, рис. 3.1). Зокрема, у спектрі ПМР тіоестеру (39) сигнали обох метиленових груп внаслідок хіральності атома вуглецю C(2) мають вигляд АВ-систем з  $\delta_A$ ,  $\delta_B$  відповідно 4.27, 3.93 та 2.55, 2.24 м.ч., і константами 28.9 та 26.4 Гц.

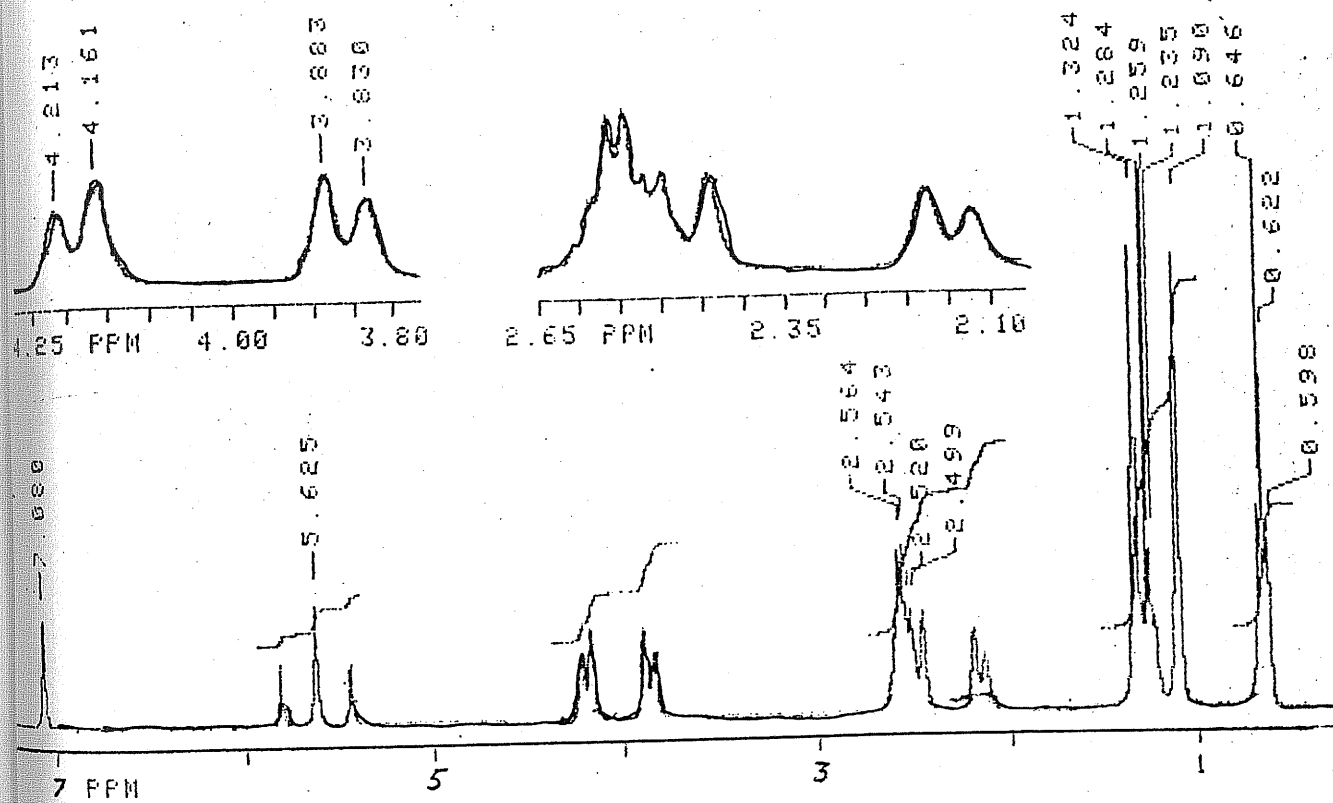
При кип'ятінні тіаїну (37) з хлоридом ртуті (11) в ацетоні у присутності  $\text{CaCO}_3$  відбувається дегідратування (див. р. [141]) з утворенням 4,5-диметил-2-дифлуорацетил-6Н-тіаїну (40):



Описаний метод одержання тіокарбонільних сполук ми спробували застосувати для синтезу  $\alpha$ -тіокарбонільних похідних описаних у попередньому розділі  $\beta$ -кетосульфонів (24). Для цього ми синтезували 1-бензилсульфоніл-1,1-дихлор-2-оксо-3,3,4,4,5,5-гексафлуоропентан (41). Дана сполука утворюється при хлоруванні кетосульфона (24 а) сульфурилхлоридом у співвідношенні 1:2:



При спробі одержання 1-бензилсульфоніл-1-хлор-2-оксо-3,3,4,4,5,5-гексафлуоропентан (42) реакцією кетосульфона (24а) з еквімольною



Малюнок 3.1. Спектр ПМР сполуки (37) (200 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).



## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

1 - А л к і л т і о - 1,1 -д и х л о р - 2 -о к с о - 3,3 -д и -  
ф л у о р о п р о п а н и (33а-в). До розчину 0.03 моля кетосульфіду  
(31б-г) в 15 мл  $\text{CHCl}_3$  повільно додавали 0.06 моля  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Реакційну  
суміш перемішували 10 год при к.т. Розчинник відганяли, залишок  
фракціонували у вакуумі.

1 -Е т и л т і о -1,1-д и х л о р -2-о к с о -3,3 -д и ф л у о -  
р о п р о п а н (33а). Вихід 68%, т.кип.  $82-84^\circ\text{C}$  (10-12 мм рт.ст.).  
Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.08 т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52.5 Гц), 2.18 к  
(2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.67 т (3H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ):  
-120.77 д (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52.5 Гц). Виявлено, %: S 14.41; Cl 31.63.  
 $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{F}_2\text{OS}$ . Обчислено, %: S 14.37; Cl 31.79.

1 - П р о п і л т і о - 1,1-д и х л о р -2 -о к с о - 3,3 -д и -  
ф л у о р о п р о п а н (33б). Вихід 91%, т.кип.  $110-112^\circ\text{C}$  (20 мм  
рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 5.97 т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  54.0  
Гц), 2.12 т (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.00 сек (2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.41 т (3H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр  
ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -121.34 д (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  54.0 Гц).  
Виявлено, %: S 13.43; Cl 29.63.  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{F}_2\text{OS}$ . Обчислено, %: S 13.52;  
Cl 29.91.

1 - Б у т и л т і о - 1,1 -д и х л о р - 2 -о к с о - 3,3 -д и -  
ф л у о р о п р о п а н (33в). Вихід 80%, т.кип.  $53-55^\circ\text{C}$  (0.09 мм  
рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.53 т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.8  
Гц), 2.65 т (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5 Гц), 1.53 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.34 м (2H,  
 $\text{CH}_2$ ), 0.86 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  
 $\text{CDCl}_3$ ): -121.10 д (2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  53.8 Гц). Виявлено, %: S 12.79; Cl  
28.01.  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{OS}$ . Обчислено, %: S 12.77; Cl 28.24.

1,1 -Д и х л о р -2-о к с о -3,3 -д и ф л у о р о п е н т и л -с у л ь ф е н і л х л о р и д (34). а). У розчин 0.015 моля кетосульфіду (31д) в 40 мл хлороформа пропускали на протязі 1 год повільний струмінь хлору. Розчинник випарювали, залишок фракціонували у вакуумі.

б). До розчину 0.04 моля кетосульфіду в 35 мл хлороформа повільно при перемішуванні додавали розчин  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  у 10 мл хлороформа. Суміш перемішували 3 год при к.т. і кип'ятили на протязі 2 год. Розчинник випарювали, залишок фракціонували у вакуумі. Жовта рідина, що містить у рівному мольному співвідношенні необхідний продукт і бензилхлорид. Вихід 85%, т.кип.  $70-71^\circ\text{C}$  (12-15 мм рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.82 т ( $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  54.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -121.74 д ( $2\text{F}$ ,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  54.5 Гц). Спектр ІЧ:  $\nu_{\text{C=O}}$   $1780\text{ см}^{-1}$ .

1,1 -Д и х л о р -2-о к с о -3,3-д и ф л у о р о п е н т и л -N-трет.-б у т и л с у л ь ф е н а м і д (35). До розчину 0.01 моля сульфенілхлориду (34) в 5 мл сухого ефіру повільно при перемішуванні додали розчин 0.02 моля трет-бутиламіну в 3 мл сухого ефіру. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі 4 год, осад відфільтрували, розчинник випарювали, залишок фракціонували у вакуумі. Червона рідина, вихід 95%, т.кип.  $56-58^\circ\text{C}$  (0.09 мм.рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.47 т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  53.0 Гц), 1.12 с (9H,  $3\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): -122.06 д ( $2\text{F}$ ,  $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  53.0 Гц). Виявлено, %: Cl 25.87; S 12.00.  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{NOS}$ . Обчислено, %: Cl 26.64; S 12.05.

Пропіловий естер 2-оксо-3,3,4,4,5,5-гексафтородитіовалеріанової кислоти (32). До розчину 0.05 моля 1,1-дихлоркетосульфіду (33 б) в 100 мл сухого ацетонітрилу додали 0.075 моля сульфіду кадмію. Реакційну суміш кип'ятили на протязі 30 хв, профільтрували, промили водою (2x50 мл), сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , розчинник випарювали, залишок фракціонували у вакуумі. Темно-червона рідина, вихід 53%, т.кип.  $40-43^\circ\text{C}$  (0.09 мм.рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 6.44 т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2\text{J}_{\text{HF}}$  51.9 Гц), 2.59 т (2H,  $\text{SCH}_2$ ), 1.27 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.57 т (3H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -128.37 д ( $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2\text{J}_{\text{FH}}$  51.9 Гц). Спектр ІЧ (плівка):  $\nu_{\text{C=O}}$   $1738\text{ см}^{-1}$ . Виявлено, %: С 36.84; Н 4.64; S 31.56.  $\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_2\text{OS}_2$ . Обчислено, %: С 36.35; Н 4.07; S 32.34.

Морфолід 2-оксо-3,3,4,4,5,5-гексафлоротіовалеріанової кислоти (36). До розчину 0.01 моля дитіоефіру (32) в 15 мл бензолу краплями додавали розчин 0.01 моля морфоліну в 5 мл бензолу, реакційну суміш залишали на 12 год. Розчинник випарювали, залишок фракціонували у вакуумі. Жовті кристали, вихід 39%, т.пл.  $47-48^\circ\text{C}$ , т.кип.  $73-75^\circ\text{C}$  (0.09 мм.рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 6.57 т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2\text{J}_{\text{HF}}$  51.7 Гц), 3.64 т (2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.27 т (2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.15 м (4H,  $2\text{NCH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -130.46 д ( $\text{CF}_2\text{H}$ ,  $^2\text{J}_{\text{FH}}$  51.7 Гц). Спектр ІЧ (плівка):  $\nu_{\text{C=O}}$   $1740\text{ см}^{-1}$ . Виявлено, %: S 15.64; N 6.38.  $\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_2\text{NO}_2\text{S}$ . Обчислено, %: S 15.33; N 6.70.

4,5-Диметил-2-н-пропілтіо-2-дифлороацетил-3Н,6Н-тіаїн (37) і 4,5-диметил-2-н-пропілтіокарбокси-2-дифлорометил-3Н,6Н-ди-

г і д р о п і р а н (39). До розчину 0.05 моля 1,1-дихлоркетосульфіду (33б) в 100 мл сухого ацетонітрилу додали 0.075 моля сульфіду кадмію. Реакційну суміш кип'ятили на протязі 30 хв, профільтрували, охолодили до кімнатної температури, додали 0.06 моля 2,3-диметилбутадієну і залишили на 12 год. Розчинник випарювали, залишок фракціонували у вакуумі.

4,5 -Д и м е т и л -2 -н -п р о п і л т і о -2 -д и ф л у о р о -а ц е т и л -3Н,6Н -т і а ї н (37). Вихід 58%, т.кип. 90-95 °С (0.08 мм.рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $C_6D_6$ ): 6.62 т (1Н,  $HCF_2$ ,  $^2J_{HF}$  52.7 Гц), 2.78-2.11 м (4Н,  $2CH_2$ ), 2.19 т (2Н,  $SCH_2$ ), 1.45 с (3Н,  $CH_3$ ), 1.28 с (3Н,  $CH_3$ ), 1.13 м (2Н,  $CH_2$ ), 0.66 т (3Н,  $CH_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $\delta_F$ , м.ч.,  $C_6D_6$ ): -120.01 д.д ( $CF_2H$ ,  $^2J_{FH}$  52.7 Гц). Спектр ІЧ (плівка):  $\nu_{C=O}$  1723  $cm^{-1}$ . Виявлено, %: С 49.95; Н 6.74; S 23.75.  $C_{12}H_{18}F_2OS_2$ . Обчислено, %: С 51.40; Н 6.47; S 22.87.

4,5 -Д и м е т и л -2 -н -п р о п і л т і о -2 -д и ф л у о р о -а ц е т и л -3Н,6Н -д и г і д р о п і р а н (39). Вихід 11%, т.кип. 84-85 °С (0.08 мм.рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $C_6D_6$ ): 5.70 т (1Н,  $HCF_2$ ,  $^2J_{HF}$  53.1 Гц), 4.27  $\delta_A$ , 3.93  $\delta_B$  (2Н,  $CH_2$ ,  $J_{AB}$  28.9 Гц), 2.63 т (2Н,  $SCF_2$ ), 2.55  $\delta_A$ , 2.24  $\delta_B$  (2Н,  $CH_2$ ,  $J_{AB}$  26.4 Гц), 1.38 с (3Н,  $CH_3$ ), 1.27 м (2Н,  $CH_2$ ), 1.15 с (3Н,  $CH_3$ ), 0.69 т (3Н,  $CH_3$ ). Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $\delta_F$ , м.ч.,  $C_6D_6$ ): -130.15 д.д ( $CF_2H$ ,  $^2J_{FH}$  53.1 Гц). Спектр ІЧ (плівка):  $\nu_{C=O}$  1690  $cm^{-1}$ . Виявлено, %: С 54.81; Н 7.03; S 12.58.  $C_{12}H_{18}F_2O_2S$ . Обчислено, %: С 54.52; Н 6.86; S 12.13.

4,5 -Д и м е т и л -2 -д и ф л у о р о а ц е т и л -6Н -т і а ї н (40). Суспензію 0.05 моля тіаїну (37), 0.1 моля хлориду ртуті (11) і 0.1 моля карбонату кальцію в 35 мл ацетону кип'ятили на протязі 3 год. Осад відфільтрували, розчинник випарювали у вакуумі при 15



мм.рт.ст., залишок очищували кристалізацією з суміші ефір-гексан. Жовті кристали, вихід 63%, т.пл. 34-36 °С. Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $C_6D_6$ ): 6.82 с (1H, CH), 5.56 т (1H,  $HCF_2$ ,  $^2J_{HF}$  52.0 Гц), 2.54 с (2H,  $CH_2$ ), 1.27 с (3H,  $CH_3$ ), 1.23 с (3H,  $CH_3$ ). Виявлено, %: С 52.66; Н 5.55; S 15.73.  $C_9H_{10}F_2OS$ . Обчислено, %: С 52.92; Н 4.94; S 15.70.

1 -Бензилсульфоніл-1,1-дихлор-2-оксо-3,3,4,4,5,5-гексафторопентан (41). До розчину 0.005 моля кетосульфону (24 а) в 15 мл хлороформу краплями при перемішуванні додавали 0.01 моля  $SO_2Cl_2$ . Реакційну суміш перемішували на протязі 12 год, розчинник випарювали, залишок очищували кристалізацією з гексану. Вихід 83%. Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $CDCl_3$ ): 7.46 м (5H,  $C_6H_5$ ), 6.18 т.т (1H,  $HCF_2$ ,  $^2J_{HF}$  52.1 Гц), 4.61 с (2H,  $CH_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $\delta_F$ , м.ч.,  $CDCl_3$ ): -112.04 м (2F,  $CF_2$ ), -129.51 м (2F,  $CF_2$ ), -137.40 д.м (2F,  $CF_2H$ ,  $^2J_{FH}$  52.1 Гц). Виявлено, %: S 11.12; Cl 23.07.  $C_{12}H_8Cl_2O_3S$ . Обчислено, %: S 10.58; Cl 23.39.

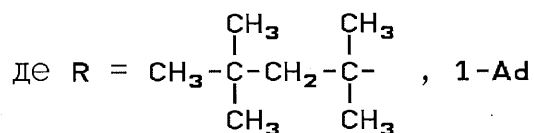
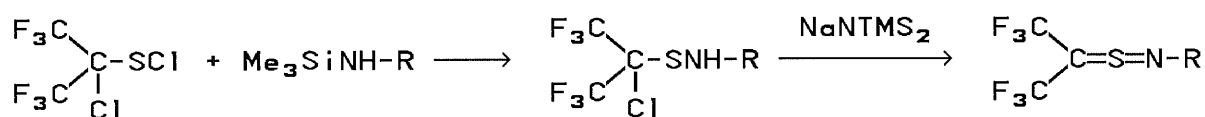


## РОЗДІЛ IV

N-трет. -БУТИЛ-С-1,1,2,2,3,3,4,4-ОКТАФЛУОРОБУТИЛ-С-ФЛУОРО-СУЛЬФІНІМІД

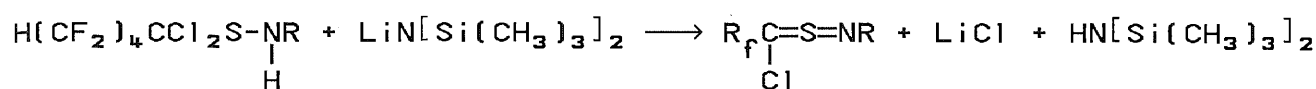
Дані, наведені в другому і третьому розділах дисертації, показують, що 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфіди – зручні вихідні сполуки для синтезу сіркофлуоровмісних енамінів, кетонів і тіокарбонільних сполук. Продовжуючи вивчення синтетичних можливостей 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфідів, ми дослідили можливість використання цих сполук для синтезу нових типів сульфінімідів.

Сульфініміди – це представники нового класу гетерокумуленів, що містять триаду  $C=S=N$  [142,143]. Серед різних типів цих сполук, що відрізняються переважно замісниками коло атома вуглецю, відомо лише декілька представників  $C$ -галогенсульфінімідів –  $C$ -поліфлуороалкіл- $C$ -хлорсульфін-іміди [144]  $R_fC(Cl)=S=NR$ , де при  $R_f = H(CF_2)_4$   $R = CH_3$ ,  $(CH_3)_3C$ ,  $n-CH_3C_6H_4$ , 1-Ad, при  $R_f = CF_3CF_2CF_2$   $R = (CH_3)_3C$ , 1-Ad, одержані дегідрохлоруванням 1,1-дихлорполіфлуороалкілсульфенамідів за методом, розробленим Рескі зі співр. для синтезу біс(трифлуорометил)сульфінімідів [145]:



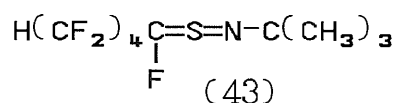
$C$ -F-Сульфініміди з атомом флуору при вуглеці триади  $CSN$  невідомі, хоча можливість існування фрагмента  $(F)C=S=X$  було показано на прикладі сульфінів ( $X = O$ ) [146].

Нещодавно в Інституті органічної хімії НАН України було синтезовано перші представники с-галогенсульфінімідів - с-сі-сульфініміди [141]:



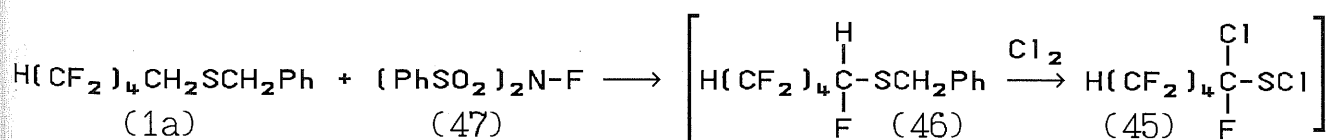
де  $\text{R} = \text{CH}_3, (\text{CH}_3)_3\text{C}, n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$

Продовжуючи ці дослідження, ми синтезували перший представник с-ф-сульфінімідів - н-трет.-бутил-с-1,1,2,2,3,3,4,4-октафлуоробутил-с-флуоро-сульфінімід (43).

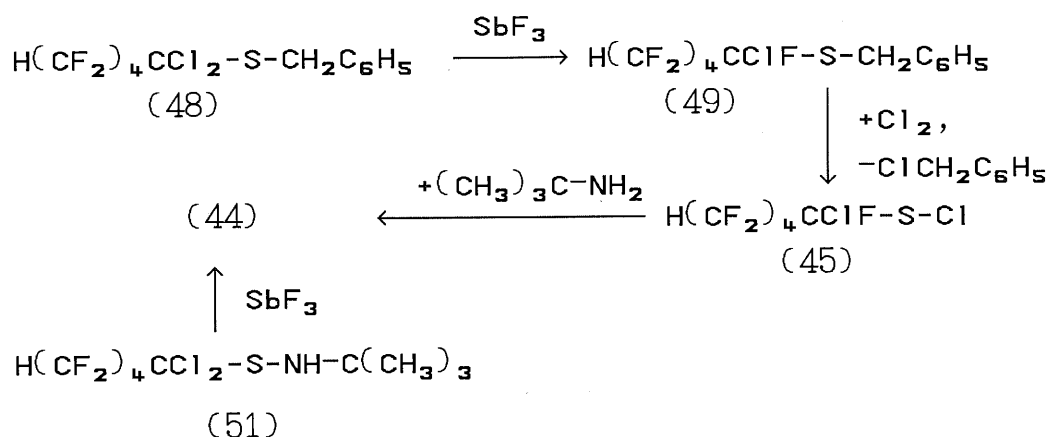


Для синтезу с-ф-сульфініміду (43) ми вирішили застосувати наведену вище для с-сі-сульфінімідів схему, що полягає в дегідрохлорванні відповідного сульфенаміду (44). Останній утворюється при реакції сульфенілхлориду з трет.-бутиламином. Отже, наше завдання полягало перш за все у синтезі 1-флуоро-1-хлороктафлуоропентилсульфенілхлориду (45).

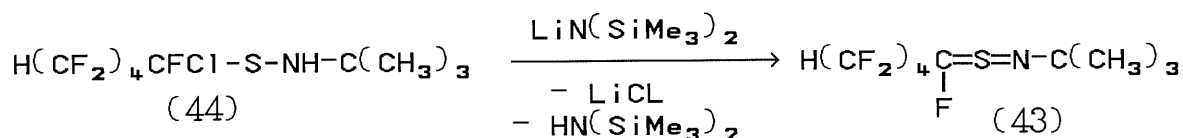
Один з запропонованих методів синтезу сульфенілхлориду (45) передбачав хлорування 1,2,2,3,3,4,4,5,5-нонафлуоропентилбензилсульфіду (46). Для синтезу останнього з сульфїду (1a) ми спробували використати N-флуоробензолсульфонамід (47) [147]:





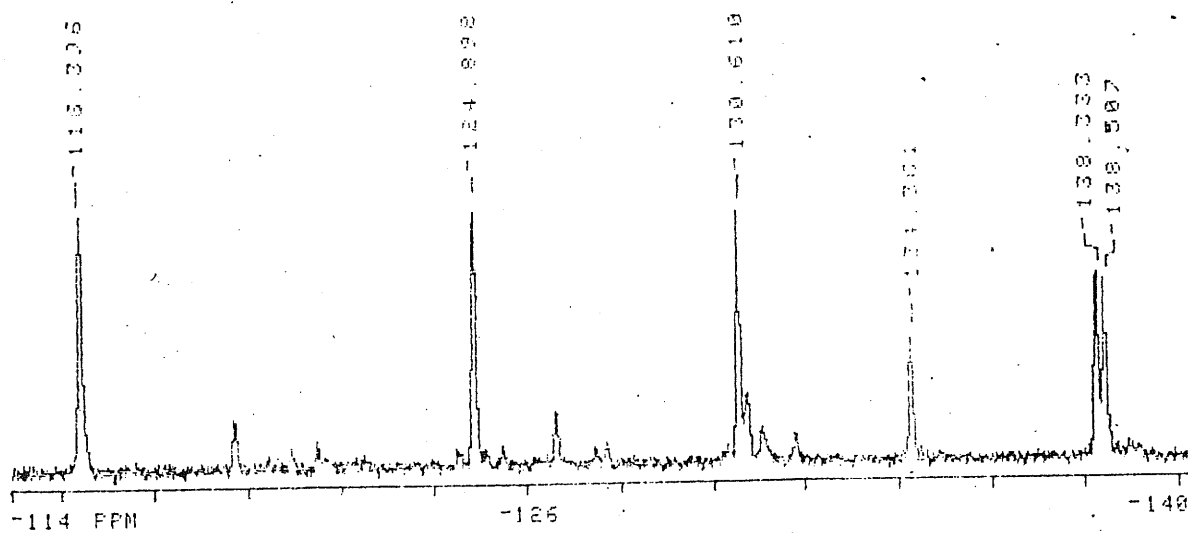
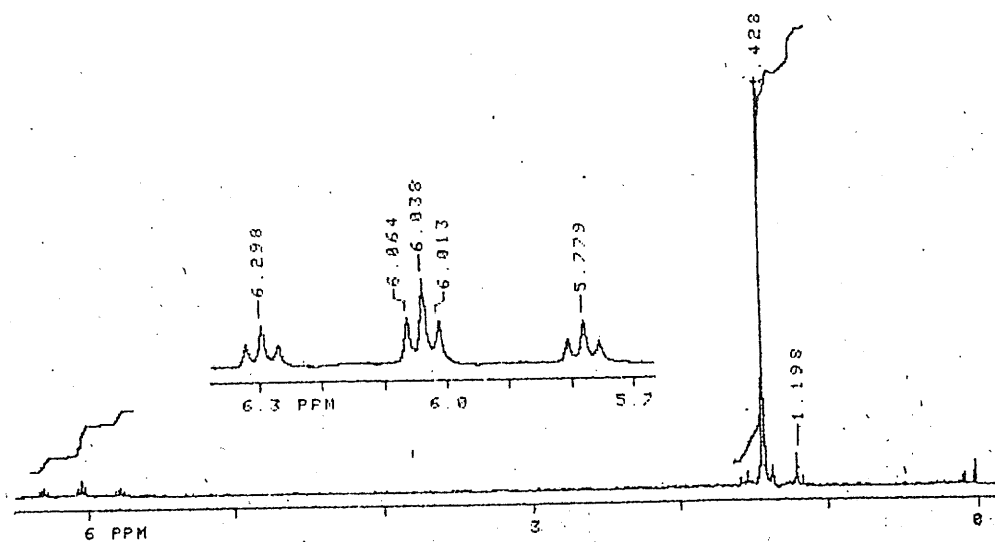


Сульфінімід (43) утворюється в результаті дегідрохлорування 1,2,2,3,3,4,4,5,5 - нонафлуоро -1-хлор-пентил -N -трет.-бутил-сульфенаміду (44) при дії літієвої солі гексаметилдисилазану.

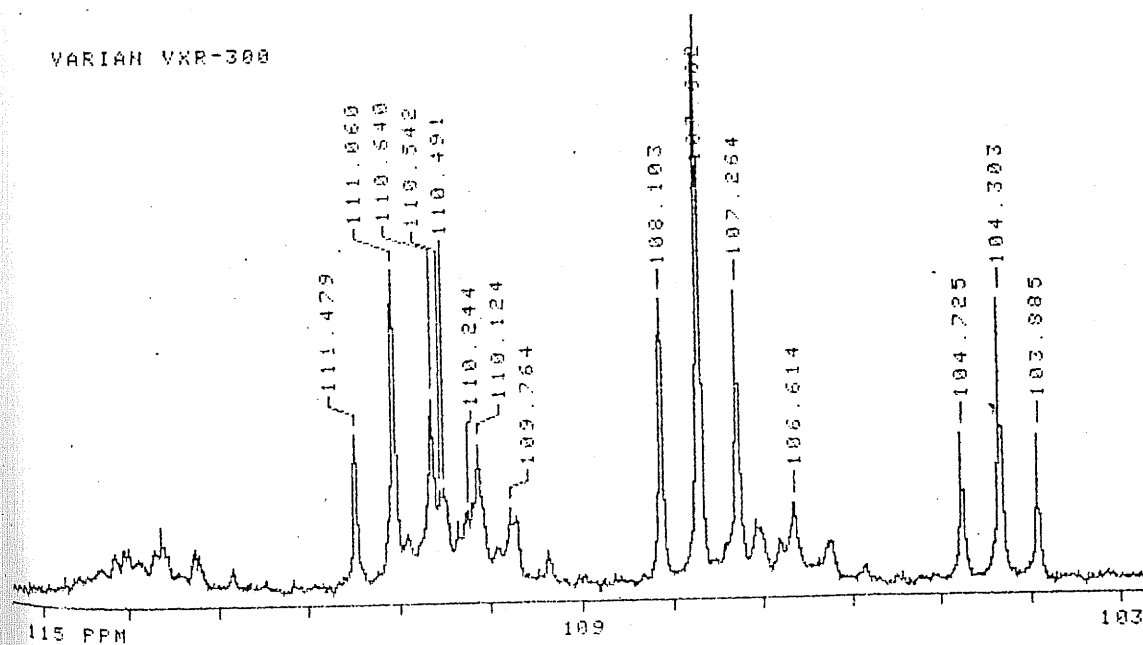
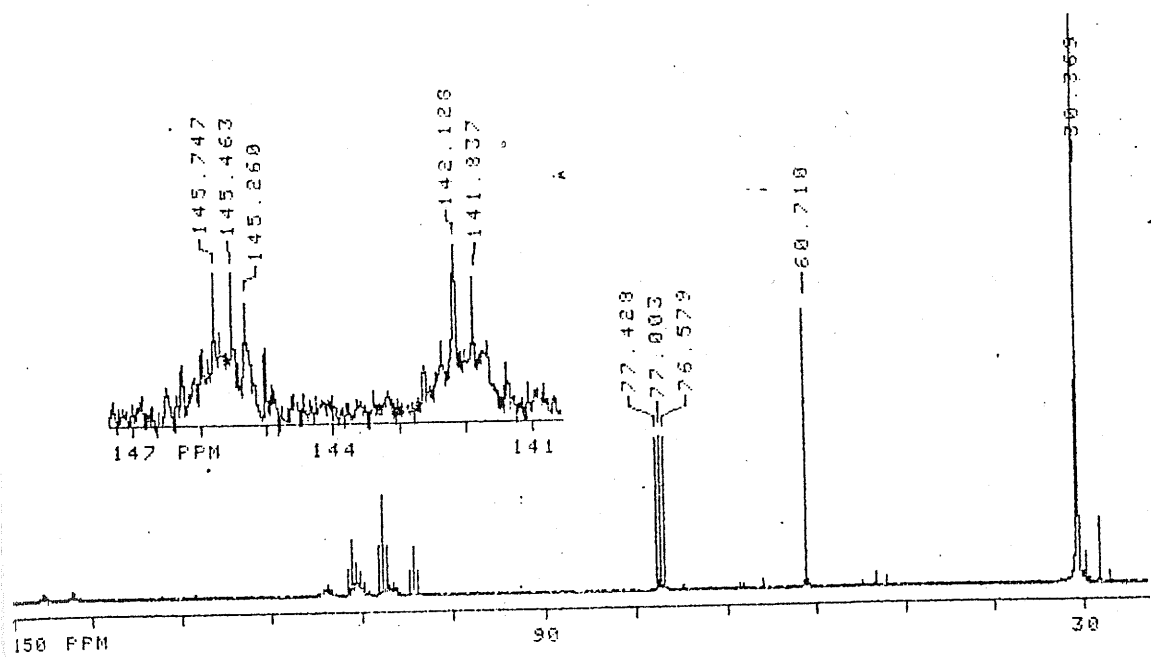


Слід відзначити також, що спроба синтезу сульфініміду (43) безпосереднім флуоруванням відповідного с-сі-сульфініміду трифлуоридом стибію в умовах, аналогічних до умов одержання сульфенаміду (44), призводить до утворення складної суміші продуктів. Аналіз цієї суміші методом спектроскопії ЯМР  $^{19}\text{F}$  показав, що сполука (43) при цьому не утворюється.

с-ф-Сульфінімід (43) - термічно стабільна жовта рідина, що переганяється у вакуумі. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  цієї сполуки наявний лише один набір сигналів відповідних ядер (див. мал. 4.1, 4.2, експериментальну частину). Це дає змогу припустити, що як і у випадку с-сі -сульфінімідів, картина спектрів ПМР яких не змінюється при охолодженні до  $-70^\circ\text{C}$  [141], сполука (43) існує у вигляді лише одного з двох можливих геометричних ізомерів.



Малюнок 4.1. Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  та  $^{19}\text{F}$  сполуки (43) (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ).



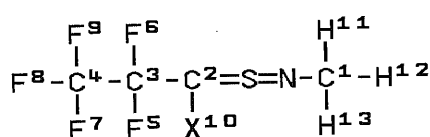
Малюнок 4.2. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  сполуки (43) (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ).



Таблиця 4.1

Геометричні параметри та заряди на атомах модельних сполук

(52 а,б), X = F(а), Cl(б)



52 а,б

L, Å			Кут, град.			Заряди на атомах, q, e		
	X=F	X=Cl		X=F	X=Cl		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>5</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



Таблиця 4.2

Енергії та структура граничних МО модельних сполук (52 а, б),  
 $X = F(a), Cl(b)$

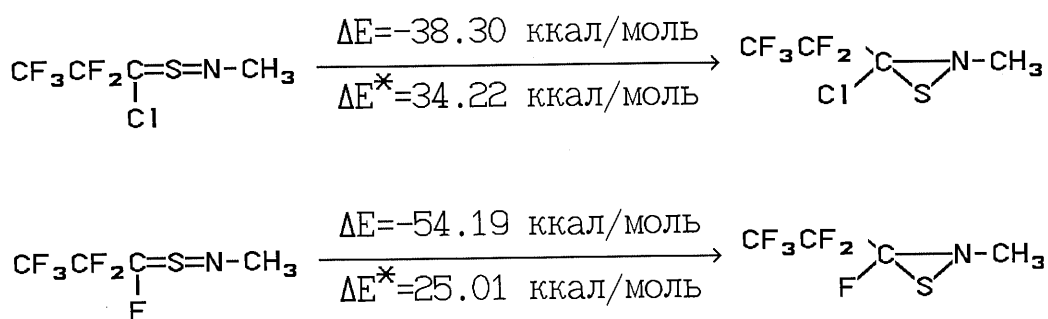
Атом	Енергії граничних МО та їхня структура <sup>а</sup>	
	X= F	X= Cl
	ВЗМО: -8.900 eV	-8.950 eV
N	2p <sub>z</sub> <sup>б</sup> <sub>i</sub> 0.398 2p <sub>z</sub> <sub>о</sub> 0.413	2p <sub>z</sub> <sub>i</sub> -0.362 2p <sub>z</sub> <sub>о</sub> -0.375
C	2p <sub>z</sub> <sub>i</sub> -0.375 2p <sub>z</sub> <sub>о</sub> -0.344	2p <sub>z</sub> <sub>i</sub> 0.364 2p <sub>z</sub> <sub>о</sub> 0.386
X	2p <sub>z</sub> <sub>i</sub> 0.167 2p <sub>z</sub> <sub>о</sub> 0.179	3p <sub>z</sub> <sub>i</sub> -0.283 3p <sub>z</sub> <sub>о</sub> -0.237
	НВМО: 1.316 eV	1.055 eV
N	2p <sub>z</sub> <sub>i</sub> -0.296 2p <sub>z</sub> <sub>о</sub> -0.417	2p <sub>z</sub> <sub>i</sub> -0.315 2p <sub>z</sub> <sub>о</sub> -0.443
S	3p <sub>z</sub> <sub>i</sub> 0.462 3p <sub>z</sub> <sub>о</sub> 0.550	3p <sub>z</sub> <sub>i</sub> 0.473 3p <sub>z</sub> <sub>о</sub> 0.560
C	2p <sub>z</sub> <sub>i</sub> -0.363 2p <sub>z</sub> <sub>о</sub> -0.458	2p <sub>z</sub> <sub>i</sub> -0.325 2p <sub>z</sub> <sub>о</sub> -0.478
X	2p <sub>z</sub> <sub>i</sub> 0.132 2p <sub>z</sub> <sub>о</sub> 0.151	3p <sub>z</sub> <sub>i</sub> 0.138 3p <sub>z</sub> <sub>о</sub> 0.148

П р и м і т к а: <sup>а</sup> Наведено лише вклади, що перевищують 0.1.  
<sup>б</sup> Символами <sub>i</sub> та <sub>о</sub> позначені внутрішні і зовнішні частини АО відповідно.

розрахунків впливає, що певну відмінність мають структури граничних МО вказаних сполук (див. табл. 4.2) і особливо енергії НВМО. Енергія НВМО сполуки (52 а) вища, ніж сполуки (52 б). Можливо, саме ця обставина і може служити поясненням низької реакційної здатності с-ф-сульфініміда (43) в реакціях циклоприєднання. Однак слід звернути увагу і на те, що заміна атома хлору на флуор викликає істотну зміну заряду на атомі вуглецю тріади  $C=S=N$ . Згідно з теорією збурення молекулярних орбіталей [150], що успішно застосовується для передбачення реакційної здатності молекул, зміна повної енергії при частковому утворенні зв'язку між реагуючими молекулами описується через електростатичну і ковалентну складові. Ми вважаємо, що ковалентна складова для сполук (52 а, б) буде приблизно однаковою, оскільки різниця структури їхніх ВЗМО і НВМО незначна. Це означає, що відмінність у реакційній здатності сполук (52 а, б) може бути пояснена виходячи з розгляду електростатичної складової. Для нашого випадку це може бути пов'язане з відмінністю у зарядовому розподілі на атомі вуглецю тріади  $C=S=N$ .

Іншим поясненням хімічної інертності с-ф-сульфініміду в реакціях циклоприєднання може бути припущення, що сполука (43) має іншу будову, а саме - тіоазиридинового циклу  $H(CF_2)_3-C \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{smallmatrix} -C(CH_3)_3$ . Тричленні сполуки такого типу з атомом двохвалентної сірки невідомі, проте їхнє існування не виключене, адже проведені нами подальші розрахунки *ab initio* в базисі 6-31  $G^*$  показали, що для сполуки (52а) структура тричленного циклу  $C_2F_5-C \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{smallmatrix} -CH_3$  енергетично вигідніша ( $\Delta E = -54.19$  ккал/моль), і, отже, стабільніша, ніж наведена вище структура гетерокумулену; і хоча сказане справедливе і для с-Cl-сульфініміду, однак різниця енергій у цьому випадку помітно менша (38.3 ккал/моль). Крім того, розрахунки енергії акти-

вації для переходу сполуки типу (52) у циклічну форму вказують на помітно нижчий енергетичний бар'єр такого переходу для C-F -сульфініміду у порівнянні з C-Cl- аналогом (відповідно 25.01 і 34.22 ккал/моль). Існування сполуки (43) у циклічній формі може служити ще одним поясненням її хімічної інертності у реакціях циклоприєднання, характерних для C-Cl -сульфініміду, хоча картина спектру ЯМР  $^{13}\text{C}$ , зокрема присутність у ньому дублету мультиплетів 143.79 м.ч., характерного для ілідного атома вуглецю в C-Cl-сульфінімідах [141], з КССВ  $^2J_{\text{CF}}=273.1$  Гц (див. мал.), свідчить на користь структури гетерокумулену. Остаточне встановлення будови сполуки (43) вимагає подальших досліджень.



## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

N-трет.-Б у т и л -С-о к т а ф л у о р б у т и л -С-ф л у о р -с у л ь ф і н і м і д (43). До розчину 0.01 моля сульфенаміду (44) в 25 мл ефіру прикапували при перемішуванні і кімнатній температурі розчин 0.01 моля гексаметилдисиліламіду літію в 40 мл ефіра. Суспензію перемішували 4 год, осад відфільтровували, ефір випарювали і залишок фракціонували у вакуумі. Оранжева рідина. Вихід 62 %, т.кип. 32-34 °C (0.06 мм рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 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.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): -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.ч.,  $\text{CDCl}_3$ ): 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 ( $\text{CH}_3$ ). Виявлено, % : C 33.46; H 3.11; N 4.20; S 9.32.  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_9\text{NS}$ . Обчислено, % : C 32.24; H 3.01; N 4.18; S 9.56.

1 -Х л о р -1,2,2,3,3,4,4,5,5 -н о н а ф л у о р о п е н т и л -N-трет.-б у т и л с у л ь ф е н а м і д (44). а). Суспензію, що містила 0.017 моля сульфенаміду (51) і 0.052 моля  $\text{SbF}_3$  в 50 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ , кип'ятили на протязі 1 год, розчинник випарювали і залишок обробляли 50 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Осад відфільтровували, фільтрат випарювали у вакуумі (10-20 мм.рт.ст.) і залишок фракціонували у вакуумі. Вихід 55 %.

б). До розчину 0.04 моля сульфенілхлорида (45) в 150 мл ефіру прикапали розчин 0.08 моля трет-бутиламіна. Суміш перемішували 1 год, осад відфільтровували, ефір випарювали і залишок фракціонували. Вихід сульфенаміда (44) 30%. Жовта рідина, т.кип. 52-54 °C (0.06

мм рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 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.ч.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): -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). Виявлено, % : С 29.00; Н 2.94; N 3.67; Cl 9.43.  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClF}_9\text{NS}$ . Обчислено, % : С 29.80; Н 2.98; N 3.77; Cl 9.54.

1-Бензилтіо-1-хлор-1,2,2,3,3,4,5,5,5-нонафлуоропентан (49). Суспензію, що містила 0.05 моля сульфіда (48) і 0.15 моля  $\text{SbF}_3$  в 150 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ , кип'ятили на протязі 1 год. Після охолодження осад відфільтровували, фільтрат випарювали, до залишку додавали 100 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  і органічну фазу промивали 50 мл 10%-ного розчину  $\text{HCl}$  і  $2 \times 50$  мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Після осушки над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і випарювання розчинника залишок фракціонували у вакуумі. Безбарвна рідина. Вихід 56%, т.кип. 73-75 °С (0.03 мм рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.ч.,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 6.99 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.24 т.т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  51.8,  $^3J_{\text{HF}}$  5.4 Гц), 3.85 с (2H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\delta_{\text{F}}$ , м.ч.,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -92.32 м (1F,  $\text{CClF}$ ), -113.39 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -119.91 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -129.42 м (2F,  $\text{CF}_2$ ), -136.61 д.м (2F,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  51.8 Гц). Виявлено, % : S 8.38; Cl 8.96.  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClF}_9\text{S}$ . Обчислено, % : S 8.21; Cl 9.07.

1-Хлор-1,2,2,3,3,4,4,5,5-нонафлуоропентилсульфенілхлорид (45). Було одержано хлоруванням сульфіда (49) за методом [10]. Світло-жовта рідина, що містить за даними спектру ПМР 25% хлористого бензила. Вихід 35%, т.кип. 44-46 °С (0.09 мм.рт.ст.). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): 6.39 т.т ( $\text{HCF}_2$ ,

$^2J_{HF}$  51.1,  $^3J_{HF}$  5.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $\delta_F$ , м.ч.,  $CD_3COCD_3$ ):  
 -106.82 м (1F,  $CClF$ ), -113.42 АВ (2F,  $CF_2CFC1$ ,  $J_{AB}$  277.0 Гц),  
 -120.72 АВ (2F,  $CF_2CF_2CFC1$ ,  $J_{AB}$  297.0 Гц), -129.64 м (2F,  $CF_2CF_2H$ ),  
 -137.91 д.м (2F,  $CF_2H$ ,  $^2J_{FH}$  51.1 Гц).

## ВИСНОВКИ

1. Запропоновані для використання у синтетичній практиці нові ефективні синтони – 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфіди.
2. Вперше показана принципова можливість отримання оптично активних 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфоксидів шляхом окислення 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфідів хіральним окислюючим реагентом Шарплеса.
3. Встановлено, що дегідрофлуорування 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфідів (сульфоксидів, сульфонів) під дією однієї молекули органічної основи протікає високостереоселективно і призводить до утворення відповідних транс- поліфлуоралкілвінілсульфідів (сульфоксидів, сульфонів), або продуктів їхніх подальших перетворень.
4. При реакції 1,1-дигідрополіфлуоралкілсульфідів з надлишком лугу утворюються невідомі раніше 1-алкілтіо-2-поліфлуоралкілацетилени.
5. Показано, що реакції поліфлуоралкілвінілсульфідів (сульфоксидів, сульфонів) з аміаком, амінами та фенолом призводять до утворення флуоросірковмісних етерів, імінів та єнамінів. Останні, в свою чергу, виявились зручними вихідними для синтезу флуоровмісних  $\beta$ -кетосулфідів, -сульфоксидів, -сульфонів.
6. Синтезовано пропіловий естер дифлуородитіопіровиноградної кислоти – перший представник невідомих раніше похідних аліфатичних фторвмісних  $\alpha$ -оксотіонкарбонових кислот. На прикладі реакції з диметилбутадієном показана його активність як дієнофіла у реакціях [2+4]-циклоприєднання.
7. Одержано перший представник сульфінімідів нового типу, що містить

атом флуору при ілідному атомі вуглецю - С-октафлуоробутил-С-флуоросульфінімід. На підставі неемпіричних квантово-хімічних розрахунків з повною оптимізацією геометрії в базисі 6-31 G\* зроблена спроба пояснити відмінність хімічних властивостей одержаного С-Ф-сульфініміда від його С-Сl-аналога.



## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кролевец А.А. Химия алифатических фторсодержащих спиртов //Итоги науки и техники. ВИНТИ. сер. Орган.химия. - 1985. - Т.6. - 150 с.
- [2] Neeld K., Vogl O. Fluoroaldehyde polymers //J.Polym.Science Macromolecular Rev.- 1981.- V.16.- N 1.- P.1-40.
- [3] Begue J.-P., Bonnet-Delpon D. Preparation of trifluoromethyl ketones and related fluorinated ketones //Tetrahedron.- 1991.- V.47.- N 20/21.- P.3207-3258.
- [4] Гудлицкий М. Химия органических соединений фтора: Пер. с чешского. - М.: Госхимиздат, 1961. - 372 с.
- [5] Haas A., Lieb M., Steffens B., Darstellung und Charakterisierung von Trifluormethylchalkogenyl  $[(CF_3E)E=S, SO_2, Se]$  substituierten Nucleosiden //J.Fluor.Chem.- 1992.- V. 56.- N 1.- P.55-76.
- [6] Howells R.D., McCown I.D. Trifluoromethanesulfonic acid and derivatives //Chem.Reviews.- 1977.- V.77.- N 1.- P.69-92.
- [7] Dilworth B.M., McKervery M.A. Organic synthesis with  $\alpha$ -chlorosulfides //Tetrahedron.- V.42.- N 14.- P.3731-3752.
- [8] Zupan M. Fluorination with xenon difluoride. Part IX. Reaction with phenylsubstituted sulphides //J.Fluor.Chem.- 1976.- V. 8.- N 4.- P.305-309.
- [9] Marat R.K., Janzen A.F. Reaction of xenon difluoride. Part III. Oxidative-fluorination and  $\alpha$ -fluorination of sulfur(II) compounds //Can.J.Chem.- 1977.- V. 55.- N 16.- 3031-3034.
- [10] Forster A.M., Downs A.J. Fluorination of dimethyl sulphide. Formation of the fluorodimethylsulphonium cation,  $[Me_2SF]^+$

and dimethylsulphur difluoride,  $\text{Me}_2\text{SF}_2$  // J.Chem.Soc., Dalton Trans.- 1984.- N12.- 2827-2834.

- [111] Robins M.J., Wnuk S.F. Efficient conversion of thioethers to  $\alpha$ -fluoro thioethers with DAST or DAST/antimony (III) chloride //J.Org.Chem.- 1993.- V. 58.- N 15.- P.3800-3801.
- [112] Brigaud T., Laurent E. Oxidative fluorination of sulfides in presence of  $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$  //Tetrahedron Lett.- 1990.- V.31.- N 16.- P.2287-2290.
- [113] Fuchigami T., Konno A., Nakagawa K., Shimojo M. Electrolytic partial fluorination of organic compounds. 12<sup>1</sup>. Selective anodic monofluorination of fluoroalkyl and alkyl sulfides //J.Org.Chem.- 1994.- V. 59.- N 20.- P.5937-5941.
- [114] McCarthy J.R., Peet N.P., LeTourneau M.E., Ibasekaran M. (Diethylamino)sulfur trifluoride in organic synthesis. 2. The transformation of sulfoxides to  $\alpha$ -fluoro thioethers //J.Amer.Chem.Soc.- 1985.- V. 107.- P.735-737.
- [115] Inbasekaran M., Peet N.P., McCarthy J.R., LeTourneau M.E. A novel and efficient synthesis of fluoromethyl phenyl sulphone and its use as a fluoromethyl Wittig equivalent // J.Chem.Soc., Chem.Comm.- 1985.- N 10.- 678-680.
- [116] Петров К.А., Сокольский Г.А. Реакция обмена галоидов в  $\alpha$ -хлорсульфидах //ЖОХ.- 1957.- Т.27.- Вып.10.- С.2711-2714.
- [117] More K.M., Wemple J. The synthesis of aryl fluoromethyl sulfoxides //Synthesis.- 1977.- N 11.- P.791-792.
- [118] Scherer O. Uber organische Fluorverbindungen //Angew.Chem.- 1939.- B.52.- N 27.- S.457-459.
- [119] Ягупольский Л.М., Маренец М.С. Фенилтрифторметилсульфиды и фенилтрифторметилсульфоны с заместителями в пара-положении //

ЖОХ. - 1954. - Т. 24. - Вып. 5. - С. 887-894.

- [20] Ягупольский Л. М., Маренец М. С. Синтез производных фенилтрифторметилсульфона // ЖОХ. - 1959. - Т. 29. - Вып. 1. - С. 278-283.
- [21] Ягупольский Л. М., Груз Б. Е. Синтез некоторых производных фенилтрифторметилсульфида и -сульфона // ЖОХ. - 1961. - Т. 31. - Вып. 4. - С. 1315-1320.
- [22] Ягупольский Л. М., Бойко В. Н. Орто-производные фенилтрифторметилсульфида, -сульфооксида и -сульфона // ЖОХ. - 1969. - Т. 39. - Вып. 1. - С. 195-198.
- [23] Nodiff F.A., Lipschutz S., Craig P.N., Gordon M. Synthesis of phenothiazines. III. Derivatives of hydroxy- and mercaptophenothiazines // J.Org.Chem.- 1960.- V. 25.- N 1.- P.60-65.
- [24] Ягупольский Л. М. Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. - К.: Наукова думка, 1988. - 320 с.
- [25] Truce W.E., Birum G.H., McBee E.T. Chlorination of dimethyl sulfide and some of its derivatives with sulfonyl chloride and thionyl chloride // J.Amer.Chem.Soc.- 1952.- V. 74.- P.3594-3599.
- [26] Suda M., Hino C. Preparation of bromodifluoromethyl sulfide and its conversion to trifluoromethyl sulfide // Tetrahedron Lett.- 1981.- V. 22.- N 21.- P.1997-2000.
- [27] Terrell R.C., Ucciardi T., Vitcha J.F. Synthesis of halogenated dialkyl sulfides // J.Org.Chem.- 1965.- V. 30.- N 12.- P.4011-4013.
- [28] Sheppard W.A. Aryl fluoroalkyl sulfides. I. Preparation by reaction of Grignard reagents with trifluoromethanesulfonyl chloride // J.Org.Chem.- 1964.- V. 29.- N 4.- P.895-898.
- [29] Попов В. И., Кондратенко Н. В., Хаас А. Взаимодействие

трифторметилсульфенилхлорида с хлоридами арилртути //Укр. хим. журн. - 1983. - Т. 49. - N 8. - 861-863.

- [30] Сизов А.Ю., Роговин В.М., Коломиец А.Ф., Фокин А.В.  $\alpha$ -Метоксикарбонилсодержащие полифторалкилсульфенилхлориды //Изв. АН. Сер. хим. - 1996. - N 7. - С.1745-1752.
- [31] Gerstenberger M.R.C., Haas A. (Perhalogenmethylthio)heterocyclen, XV. Saure- und basekatalysierte Umsetzungen von Furan, Selenophen und Pyridin //J.Fluor.Chem.- 1983.- V. 23.- N 6.- P.525-540.
- [32] Haas A., Niemann U. (Perchlorfluormethylthio)- und (halogenformylthio)-N-heteroaromaten //Chem.Ber.- 1977.- B.110.- N 1.- S.67-77.
- [33] Кнунянц И.Л., Фокин А.В. Реакции присоединения перфторолефинов. Сообщение 3. Присоединение хлоридов серы //Изв.АН СССР. Сер. хим. - 1955. - N 4. - С.705-710.
- [34] Кнунянц И.Л., Рожков И.Н., Александров А.М., Ягупольский Л.М. Трифторметилвинилсульфоксид и трифторметилвинилсульфон //ЖОХ. - 1967. - Т. 37. - Вып. 6. - С.1277-1281.
- [35] Harris J.F. The free-radical addition of trifluoromethanesulfonyl chloride to haloolefins //J.Amer.Chem.Soc.- 1962.- V. 84.- P.3148-3153.
- [36] Gombler W., Bollmann G. Reactions of the sulfuric acid fluoride  $\text{CF}_3\text{SF}$ : Addition to carbon-carbon and carbon-sulfur double bonds //J.Fluor.Chem.- 1987.- V. 35.- N 1.- P.142.
- [37] Mendelson W.L., Liu J.-H., Killmer L.B., Levinson S.H. Sulfenation of orto esters. A novel preparation of 2- [(trihalo-methyl)thiolalkanoic acids //J.Org.Chem.- 1983.- V. 48.- N 3.- P.298-302.

- [38] Sanna G. Die Einwirkung von Polyhalogenderivativen auf Organomagnesiumverbindungen //Gazz.chim.ital.- 1942.- V.72.- P.305-312 /Chem.Zentr.- 1943.- N 8.- S.827.
- [39] Кнунянц И.Л., Быховская Э.Г. Реакции присоединения перфторолефинов. Сообщение 4. Взаимодействие винилиденфторида с хлоридами серы и алкилсульфенхлоридами //Изв.АН СССР. Сер.хим.- 1955.- N 5.- С.852-858.
- [40] Harris J.F. Free-radical reaction of fluoroalkanesulfenyl halides. 3.<sup>1a</sup> Reaction of fluoroalkane- and chlorofluoroalkane-sulfenyl chlorides with hydrocarbons //J.Org.Chem.- 1979.- V. 44.- N 4.- P.563-569.
- [41] Yagupolskii L.M., Kondratenko N.V., Sambur V.P. A new method for the syntheses of aryl and heteroaryl trifluoromethyl sulfides //Synthesis.- 1975.- N 11.- P.721-723.
- [42] Remy D.C., Rittle K.E., Hunt C.A., Freedman M.B. Trifluoromethylthiocopper. A reagent for the introduction of the trifluoromethylthio group into aromatic nuclei //J.Org.Chem.- 1976.- V. 41.- N 9.- P.1644-1646.
- [43] Saunders B.C., Stacey G.J. Toxic fluorine compounds containing the C-F link. Part IV. (a) 2-Fluoroethyl fluoroacetate and allied compounds. (b) 2:2'-Difluorodiethyl ethylene dithioglycol ether //J.Chem.Soc.- 1949.- N 4.- P.916-919.
- [44] Nakai T., Tanaka K., Setoi H., Ishikawa N. A convenient preparation of arylthioamines //Bull.Chem.Soc.Jpn.- 1977.- V. 50.- N 11.- P.3069-3070.
- [45] Rico I., Wakselman C. Condensation of 1,2- dibromotetrafluoroethane with various potassium thiophenoxides and phenoxides //J.Fluor.Chem.- 1982.- V. 20.- N 6.- P.759-764.

- [46] Nguen T., Rubinstein M., Wakselman C. Reaction of perfluoroalkyl carbanions with thiocyanates. Synthesis of fluorinated sulfides and sulfenyl chlorides //J.Org.Chem.- 1981.- V. 46.- N 9.- P.1938-1940.
- [47] Бойко В.Н., Щупак Г.М., Ягупольский Л.М. Реакция ион-радикального перфторалкилирования. I. Трифторметилирование тиолов, инициированное УФ облучением //ЖОрХ.- 1977.- Т.13.- Вып.5.- С.1057-1061.
- [48] Popov V.I., Boiko V.N., Yagupolskii L.M. Phase-transfer catalysed ion-radical perfluoroalkylation of thiols //J.Fluor. Chem.- 1982.- V. 21.- N 3.- P.365-369.
- [49] Попов В.И., Бойко В.Н., Кондратенко Н.В. и др. Реакция ион-радикального перфторалкилирования. II. Полифторалкилирование ароматических тиолов //ЖОрХ.- 1977.- Т.13.- Вып.10.- С.2135-2138.
- [50] Игнатъев Н.В., Бойко В.Н., Ягупольский Л.М. Ион-радикальное перфторалкилирование тиолов перфторалкилбромидами //ЖОрХ.- 1985.- Т.21.- Вып.3.- С.653.
- [51] Кондратенко Н.В., Юрченко Л.Г., Матюшечева Г.И. Производные бензойной кислоты и бензальдегида с фторсодержащими заместителями в ортоположении //Укр.хим.журн.- 1981.- Т.47.- N 8.- 871-874.
- [52] Бойко В.Н., Щупак Г.М., Ягупольский Л.М. Трифторметилсульфонильные аналоги б-комплекса Мейзенгеймера //ЖОрХ.- 1980.- Т.16.- Вып.5.- С.995-1001.
- [53] Yagupolskii L.M., Pasenok S.V., Gal'bershtam M.A. et al. Synthesis and photochromic properties of perfluoroalkyl and trifluoromethylsulphonyl substituted indoline spirochro-

- menes //Dyes and Pigments.- 1981.- V. 2.- N 3.- P.205-213.
- [54] Feiring A.E. Perfluoroalkylation of thiols. Evidence for a radical chain process //J.Fluor.Chem.- 1984.- V. 24.- N 2.- P.191-203.
- [55] Bunnett J.F., Creary X. Arylation of arenethiolate ions by the  $S_{RN}1$  mechanism. A convenient synthesis of diaryl sulfides //J.Org.Chem.- 1974.- V.39.- N 21.- P.3173-3174.
- [56] Бойко В.Н., Щупак Г.М., Игнатъев Н.В., Ягупольский Л.М. Производные 1,3,5-трис(трифторметилтио)- и трис(трифторметилсульфонил)бензолов //ЖОрХ.- 1979.- Т.15.- Вып.6.- С.1245-1253.
- [57] Муратов Н.Н., Мохамед Н.М., Куншенко Б.В. и др. Взаимодействие алифатических кетонов с четырехфтористой серой в среде HF в присутствии монохлористой серы //ЖОрХ.- 1985.- Т.21.- Вып.7.- С.1420-1425.
- [58] Boiko V.N., Schupak G.M. Ion-radical perfluoroalkylation. Part 11. Perfluoroalkylation of thiols by perfluoroalkyl iodides in the absence of initiators //J.Fluor.Chem.- 1994.- V. 69.- N 3.- P.207- 212.
- [59] Wakselman C., Tordeux M.  $S_{RN}1$  substitution of halogenoperfluoroalkanes ( $CF_3Br$  or  $CF_2Cl_2$ ) Under pressure //Chem.Comm.- 1984.- N 12.- P.793-794.
- [60] Игнатъев Н.В., Даценко С.Д., Ягупольский Л.М. Электрохимическое иницирование ион-радикальных реакций перфторалкилгалогенидов. II. Электрохимический синтез арил- и алкилполифторалкилсульфидов //ЖОрХ.- 1991.- Т.27.- Вып.5.- С.905-910.
- [61] Haley B., Haszeldine R.N., Hewitson B., Tipping A.E. Perfluoroalkyl derivatives of sulfur. Part XVIII. Reactions of polyfluoroiodoalkanes with sodium methanethiolate in the presence of

dimethyl disulphide, and related reactions // J.Chem.Soc.,  
Perkin Trans.I.- 1976.- N 5.- P.525-532.

- [62] Haszeldine R.N., Hewitson B., Tipping A.E. Perfluoroalkyl derivatives of sulfur. Part XIX. Reaction of fluoroolefins with fluoride ion in the presence of dimethyl disulphide, and related reactions // J.Chem.Soc.,Perkin Trans.I.- 1976.- N 11.- P.1178-1182.
- [63] Rico I., Cantacuzene D., Wakselman C. Reactivity of the perhaloalkanes  $\text{CF}_2\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) with nucleophiles. 6<sup>1</sup>. Coexistence of carbene and radical process initiated by single-electron transfer //J.Org.Chem.- 1983.- V. 48.- N 12.- P.1979-1982.
- [64] Rico I., Wakselman C. Synthèse de composés aromatiques les groupement  $\text{OCF}_2\text{Br}$ . I.- Action du dibromodifluorométhane sur les thiophénate et phénate de potassium //Tetr.Lett.- 1981.- V.22.-N 4.- P.323-326.
- [65] Moore G.G.I. Fluoroalkanesulfonyl chlorides //J.Org.Chem.- 1979.- V. 44.- N 10.- P.1708-1711.
- [66] Yagupolskii L.M., Maletina I.I., Kondratenko N.V., Orda V.V. A new method of perfluoroalkylation //Synthesis.- 1978.- N 11.- P.835-837.
- [67] Миронова А.А., Малетина И.И., Орда В.В., Ягупольский Л.М.  $\alpha, \omega$ -Бис(арилиодоний)перфторалканы //ЖОрХ.- 1983.- Т.19.- Вып.6.- С.1213-1217.
- [68] Кондратенко Н.В., Попов В.И., Юрченко Л.Г. и др. Арилперфтор-трет.-бутилсульфиды и сульфоны //ЖОрХ.- 1978.- Т.14.- Вып.9.- С.1914-1917.
- [69] Кондратенко Н.В., Коломейцев А.А., Попов В.И. и др.



Кислотно-основные свойства перфторалкилтио- и перфторалкил-сульфонилзамещенных бензойных кислот и анилинов //ЖОХ. - 1983. - Т. 53. - Вып. 11. - С. 2500-2505.

- [70] Piettre S., DeCock Ch., Merenyi R., Viehe H.G. Synthesis of fluorinated vinyl sulfides and selenides //Tetrahedron.- 1987.- V. 43.- N 19.- P.4309-4310.
- [71] Кнунянц И. Л., Фокин А. В. О реакциях присоединения перфторолефинов //Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1952. - N 2. - С. 261-267.
- [72] Кнунянц И. Л., Щекотихин А. И., Фокин А. В. Реакции присоединения фторолефинов. Сообщение 2. Присоединение спиртов и тиолов к перфторпропилену //Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1953. - N 2. - С. 282-289.
- [73] Rapp K.E., Pruett R.L., Barr J.T. et al. Reactions of polyfluoro olefins. I. Preparation of sulfides and sulfones //J.Amer.Chem.Soc.- 1950.- V. 72.- P.3642-3646.
- [74] Rapp K.E., Barr J.T., Pruett R.L. et al. Reactions of polyfluoro olefins. V. Chemical properties of anionic addition products //J.Amer.Chem.Soc.- 1952.- V. 74.- P.749-753.
- [75] England D.C., Melby L.R., Dietrich M.A., Lindsey R.V. Nucleophilic reactions of fluoroolefins //J.Amer.Chem.Soc.- 1960.- V. 82.- P.5116-5122.
- [76] Harris J.F., Stacey F.W. The free radical addition of trifluoromethanethiol to fluoroolefins //J.Amer.Chem.Soc.- 1961.- V. 83.- P.840-845.
- [77] Марковский Л. Н., Барашенков Г. Г., Шермолевич Ю. Г. и др. Радиационный синтез 1,1,2,2-тетрафторэтилэтилсульфида //Химия высоких энергий. - 1990. - Т. 24. - С. 284.
- [78] Inukai K., Ueda T., Muramatsu H. The radiation-induced addition

reaction of thiols to chlorofluoroolefins //Bull.Chem.Soc.Jpn.- 1966.- V. 39.- N 10.- P.2191-2194.

- [79] Зейфман Ю.В., Ланцева Л.Т., Кнунянц И.Л. Нуклеофильное присоединение сульфенхлоридов к высокоэлектрофильным фторолефинам //Изв.АН СССР. Сер.хим. - 1978. - N 4. - С. 946-948.
- [80] Зейфман Ю.В., Ланцева Л.Т., Кнунянц И.Л. Реакции фторкарбанионов с сульфенхлоридами //Изв.АН СССР. Сер.хим. - 1978. - N 11. - С. 2640-2643.
- [81] Mir Q.C., Schreeve J.M. Reactions of hexafluoroacetone with sulfur-containing compounds //Inorg.Chem.- 1980.- V. 19.- N 6.- P.1510-1514.
- [82] Куншенко Б.В., Муратов Н.Н., Бурмаков А.И. и др. Взаимодействие ацетона с четырехфтористой серой в среде HF //ЖОрХ. - 1983. - Т. 19. - Вып. 6. - С. 1342-1343.
- [83] Haszeldine R.N., Higginbottom B., Rigby R.B., Tipping A.E. Perfluoroalkyl derivatives of sulfur. Part X. The reaction of polyfluoromonoiodoalkanes with dimethyl sulphide to give methyl polyfluoroalkyl sulphides //J.Chem.Soc., Perkin Trans.I.- 1972.- N 1.- P.155-159.
- [84] Wakselman C., Tordeux M., Clavel J.-L., Langlois B. Reactions of trifluoromethyl sulphides from disulphides //J.Chem.Soc., Chem.Comm.- 1991.- N 15.- P.993-994.
- [85] Clavel J.-L., Langlois B., Nantermet R. et al. Reactions of bromotrifluoromethane and related halides. Part 12. Transformation of disulfides into perfluoroalkyl sulfides in the presence of sulfoxylate anion radical precursors // J.Chem. Soc., Perkin Trans.I.- 1992.- N 24.- P.3371-3375.
- [86] Faurote P.D., O'Rear J.G. Some new polyfluoroalkyl halides,

- $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{X}$ , and the reaction of  $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{I}$  with water, sulfur and selenium //J.Amer.Chem.Soc.- 1956.- V. 78.- P.4999-5001.
- [87] DeMarinis R.M., Bryan W.M. A novel synthesis of trifluoromethylacetic acid //J.Org.Chem.- 1977.- V. 42.- N 11.- P.2024-2025.
- [88] Harris J.F. Trifluoromethylthioalkanes, -olefins, and -acetylenes //J.Org.Chem.- 1967.- V. 32.- N 7.- P.2063-2074.
- [89] Kolomeitsev A.A., Chabanenko K.Yu., Roschenthaler G.-V., Yagupolskii L.M. A convenient method for the transformation of alcohols into alkyl trifluoromethyl sulfides //Synthesis.- 1994.- N 2.- P.145-146.
- [90] Исикава Н., Кобаяси Е. Фтор. Химия и применение: Пер. с японского. - М.: Мир, 1982. - 280 с.
- [91] Kondratenko N.V., Kolomeitsev A.A., Popov V.I., Yagupolskii L.M. Synthesis and reactions of trifluoromethylthio(seleno)- and pentafluorophenylthio(seleno)-copper //Synthesis.- 1985.- N 6/7.- P.667-669.
- [92] Dmowski W., Kaminski M. Reaction of tertiary formamides with sulphur tetrafluoride. Direct synthesis of (trifluoromethyl)amines //J.Fluor.Chem.- 1983.- V. 23.- N 3.- P.207-218.
- [93] Feiring A. A novel synthesis of aryl trifluoromethyl ethers //J.Org.Chem.- 1979.- V. 44.- N 16.- P.2907-2910.
- [94] Herkes F.E. Halogenation trifluoromethoxy and bis(trifluoromethoxy)benzene //J.Fluor.Chem.- 1977.- V. 9.- N 2.- P.113-126.
- [95] Ягупольский Л. М., Орда В. В. Бис(трифторметокси- и трифторметилмеркапто)производные бензола //ЖОХ. - 1964. - Т. 34. - Вып. 6. - С.1979-1984.

- [96] Бойко В.Н., Шупак Г.М., Ягупольский Л.М. 1-Замещенные 3,5-бис(трифторметилтио)- и 3,5-бис(трифторметилсульфонил) бензолы //ЖОрХ. - 1985. - Т.21. - Вып.7. - С.1470-1477.
- [97] Пазенок С.В., Кондратенко Н.В., Попов В.И. и др. Индо- и бензиндоцианиновые красители с фторсодержащими заместителями //Химия гетероцикл. соединений. - 1983. - N 11. - С.1493-1499.
- [98] Ягупольский Л.М., Александров А.М. Фенилперфторвинил-, фенил-1, 2-хлорвинилсульфиды и сульфоны //ЖОХ. - 1969. - Т.39. - Вып.4. - С.765-772.
- [99] Page G.O. The mild oxidation of some alpha-difluoro sulfides to sulfones with sodium perborate //Synthesis Commun.- 1993. - V. 23. - N 6. - P.765-769.
- [100] Ягупольский Л.М., Коринько В.А. Арилсульфонилмоно- и дифторуксусные кислоты и их производные //ЖОХ. - 1969. - Т.39. - Вып.1. - С.202-205.
- [101] Седова Л.Н., Гандельсман Л.З., Алексеева Л.А., Ягупольский Л.М. Производные фенилдифторметилсульфида, сульфоксида и сульфона //ЖОХ. - 1969. - Т.39. - Вып.9. - С.2057-2062.
- [102] Кондратенко Н.В., Гаврилова Р.Ю., Ягупольский Л.М. Окислительное иминирование арилтрифторметилсульфидов //ЖОрХ. - 1988. - Т.24. - Вып.2. - С.456-457.
- [103] Ягупольский Ю.Л., Савина Т.И. Взаимодействие арилтрифторметилсульфидов и -селенидов с дифторидом ксенона //ЖОрХ. - 1979. - Т.15. - Вып.2. - С.438-439.
- [104] Sauer D.T., Schreeve J.M. Bis(perfluoroalkyl)sulfur difluorides and bis(perfluoroalkyl)sulfoxides //J.Fluor.Chem.- 1971. - V. 1. - N 1. - P.1-11.
- [105] Ягупольский Л.М., Маренец М.С., Кондратенко Н.В. О направляю-

- шем действии трифторметилсульфоксидной группы //ЖОХ. - 1965. - Т.35. - Вып.2. - С.377-387.
- [106] Tanaka K., Shiraishi S., Nakai T., Ishikawa N. New applications of organofluorine reagents in organic synthesis. III. A convenient synthetic method for acetylenic ethers and thioethers //Tetrahedron Lett.- 1978.- V. 34.- P.3103-3106.
- [107] Nguen T., Wakselman C. Perfluorothioalkanoyl halides. Preparation from sulfides //J.Fluor.Chem.- 1987.- V. 35.- N 3.- P.523-530.
- [108] Shermolovich Yu.G., Slusarenko E.I., Timoshenko V.M. et al. A new procedure for the synthesis of alkyl perfluoroalkanedithiocarboxylates //J.Fluor.Chem.- 1992.- V. 55.- N 3.- P.329-333.
- [109] Yokogama Ya., Mochida K.  $\text{Et}_3\text{GeNa}$  promoted formation of trifluoromethyl anion species from  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCF}_3$ : effective nucleophilic trifluoromethylation of various aldehydes //Synlett.- 1996.- N 12.- P.1191-1192.
- [110] Bunyagidj C., Piotrowska H., Aldridge M.H. Synthesis of 2,2,2-trifluoroethanesulfonic acid// J.Org.Chem.- 1981.- V. 46.- N 16.- P.3335-3336.
- [111] Solladie G. Asymmetric synthesis using nucleophilic reagents containing a chiral sulfoxide group //Synthesis.- 1981.- N 3.- P.185-196.
- [112] Pitchen P., France C.J., McFarlane I.M. et al. Large scale asymmetric synthesis of a biologically active sulfoxide //Tetrahedron Lett.- 1994.- V.35.- P.485-488.
- [113] Pitchen P., Kagan H.B. An efficient asymmetric oxidation of sulfides to sulfoxides //Tetrahedron Lett.- 1984.- V.25.-

P.1049-1052.

- [114] Di Furia S.H., Modena G., Seraglia G. Synthesis of chiral sulfoxides by metal-catalyzed oxidation with t-butyl hydroperoxide //Synthesis.- 1984.- N 4.- P.325-326.
- [115] Brunel J.-M., Diter P., Duetsch M., Kagan H.B. Highly enantioselective oxidation of sulfides mediated by a chiral titanium complex //J.Org.Chem.- 1995.- V. 60.- N 24.- P.8086-8088.
- [116] Brunel J.-M., Kagan H.B. Catalytic enantioselective oxidation of sulfides with a chiral titanium complex //Bull.Soc.Chim. Fr.- 1996.- V.133.- P.1109-1115.
- [117] Superchi S., Rosini C. Catalytic asymmetric oxidation of aryl methyl sulfides mediated by a (S,S)-1,2-diphenylethan-1,2-diol/titanium/water complex //Tetrahedron: Asymmetry.- 1997.- V. 8.- N 3.- P.349-352.
- [118] Finn M.G., Sharpless K.B. Mechanism of asymmetric epoxidation. 2. Catalyst structure //J.Amer.Chem.Soc.- 1991.- V. 113.- P.113-126.
- [119] Шермолевич Ю.Г., Корнута П.П., Слюсаренко Е.И., Тимошенко В.М. О реакции бутил -2,2,3,3,4,4,5,5 -октафтор -1,1-дихлорпентил-сульфида с трифенилфосфином //ЖОрХ. - 1997. - Т. -33. - Вып. 3. - С. 348-350.
- [120] Наумов В.А., Катаева О.Н. Молекулярное строение органических соединений кислорода и серы в газовой фазе. - М.: Наука, 1990. - С.106-108.
- [121] Hargittai M., Hargittai I. Electron diffraction study of the molecular geometry of dimethyl sulfone //J.Mol.Struct.- 1974.- V.20.- N 2.- P.283-292.

- [122] Oberhammer H., Knerr G.D., Shreeve J.M. On the  $\text{CH}_3/\text{CF}_3$  substitution effect in sulfur compounds. An electron diffraction study of  $(\text{CF}_3)_2\text{SO}_2$  //J.Mol.Struct.- 1982.- V.82.- N 1/2.- P.143-146.
- [123] Егоров Ю.П., Кудрявцев А.А., Прокопенко В.П., Койдан Г.Н. Исследование влияния заместителей при атомах фосфора и азота на основность фосфазосоединений //ТЭХ.- 1983.- Т.19.- N 3.- С.312-318.
- [124] Ueda Y., Kanai M., Uneyama K. Perfluoroalkyl-chalkogenation of alkynes //Bull.Chem.Soc.Jpn.- 1994.- V.67.- N 8.- P.2273-2277.
- [125] Brown H.C., Gewanter H.L. Polymerization of perfluorobutyne-2 //J.Org.Chem.- 1960.- V.25.- N 11.- P.2071-2072.
- [126] Watase T., Tachimori H., Masuda T. Polymerization of sulfur-containing aromatic disubstituted acetylenes and polymer characterization //Bull.Chem.Soc.Jpn.- 1995.- V.68.- N 1.- P.393-397.
- [127] Марковский Л.Н., Дубинина Т.Н., Барашенков Г.Г. Взаимодействие 1-Н-1-фторсульфонилполифтор-1-алкенов с нуклеофильными реагентами //ЖОрХ.- 1993.- Т.29.- Вып.3.- С.491-501.
- [128] Koshar R.J., Mitsch R.A. Bis(perfluoroalkylsulfonyl)methanes and related disulfones //J.Org.Chem.- 1973.- V. 38.- N 19.- P.3358-3363.
- [129] Welch J.T. Advances in the preparation of biologically active organofluorine compounds //Tetrahedron.- 1987.- V.43.- N 14.- P.3123-3197.
- [130] Linderman R.J. Fluorinated inhibitors of esterases // Rev.Pestic.Toxicol.- 1993.- Vol.2.- P.231-260.
- [131] Шермолевич Ю.Г., Слюсаренко Е.И., Марковский Л.Н. Алифати-

ческие  $\omega$ -Н-перфтортиоальдегиды //ЖорХ. - 1988. - Т.24. - Вып. 9. - С.1931-1934.

- [132] Пат. 10967 України, МКВ<sup>5</sup> С 07 Д 335/02 А 01 П 43/40. Йодид S,S-диізопропіл-N-(1-метил-3-піридоіл)сульфіліміну як антидот гербіцидів / Шермолівич Ю.Г., Марковський Л.Н., Слюсаренко О.І., Тимошенко В.М. (Україна); - N 3402423; Заявл. 07.04.93; Опубл. 25.12.96. - 6 с.
- [133] Dauben W.G., Rogan J.B. The Willgerodt reaction with acylmesitylenes. The mechanism of the reaction //J.Amer.Chem.Soc.- 1956.- Vol.78.- P.4135.
- [134] Marchand E., Morel G.  $\alpha$ -Thioxothioamides. Reactions de cycloaddition [4+2] avec l'acetylenedicarboxylate de dimethyle et le propiolate de methyle //Bull.Soc.Chim.Fr.- 1996.- Vol.133.- P.903-912.
- [135] Mayer R., Vida H., Hopt B. Die erste Synthese von  $\alpha$ -Oxo-dithiocarbonsaureestern durch Thiolierung von Phenacylhalogeniden mit elementaren Schwefel //Z.Chem.- 1978.- B.18.- N 3.- S.90.
- [136] Thiel W., Viola H., Mayer R. Eine einfache Synthese fur 1,1-Dithiooxalsaureester //Z.Chem.- 1977.- B.17.- S.366.
- [137] Maliverney C., Viehe H.G. Trifluoropyruvic and lactic thioamides from ethyl Trifluoroacetoacetate //Tetrahedron Lett.- 1990.- Vol.31.- P.6339.
- [138] Maliverney C., Viehe H.G., Tinant B., Declercq J.P. Reactions des alcools tertiaires derives des 2-oxo-3,3,3-trifluoropropanethioamides //Bull.Soc.Chim.Fr.- 1990.- V.127.- P.843-848.
- [139] Portella C., Shermolovich Yu.G., Tschenn O. Synthesis of alkyl



- perfluoroalkanedithiocarboxylates and some aspects of their reactivity in cycloaddition reactions //Bull.Soc.Chim.Fr.- 1997.- Vol.134.- P.697-702.
- [140] Krespan C.G., Middleton W.J. Hexafluoroacetone //Fluorine Chemistry Reviews.- 1967.- V.1.- N 1.- P.145-196.
- [141] Тимошенко В.М. Синтез та властивості похідних поліфторалкантіонкарбонових кислот: Автореф. дис. ...канд.хім. наук: 02.00.03 /Ін-т орган.хімії НАН України.- Київ, 1994.- 16с.
- [142] Motoki S., Saito T. The chemistry of thione S-imides //Sulfur Reports.- 1984.- V. 4.- N 1.- P.33-36.
- [143] Марковский Л.Н., Тимошенко В.М., Шермолович Ю.Г. Сульфинимиды //ЖОрХ.- 1995.- Т.31.- Вып.2.- С.161-178.
- [144] Ahlemann J.-T., Roesky H.W., Markovski L.N, Timoshenko V.M., Shermolovich Yu.G. N-Alkyl-C-polyfluoroalkyl-C-chlorosulfinimides  $R_F C(Cl)=S=N-R$  //Heteroatom Chem.- 1995.- V. 6.- N 1.- P.9-13.
- [145] May A., Roesky H.W., Stalke D., Pauer F., Sheldrick G.M. Darstellung der ersten Sulfin-imide (Thion-S-imide) mit Perfluormethylgruppen unter Verwendung von Natrium-hexamethyl-disilazanid als schonendes Dehydrohalogenierungsreagents //Chem. Ber.- 1990.- B.123.- N 7.- S.1475-1478.
- [146] Gradel J., Sundermeyer W. Die Fluorsulfine  $XF_2C(F)C=SO$  (X= F, Cl, Br), ihre Synthese und ungewöhnliche Zersetzungsart //Chem.Ber.- 1992.- B.125.- N 10.- S.1889- 1894.
- [147] Differding E., Duthaler R.O., Krieger A. Electrophilic fluorinations with N-fluorobenzenesulfonimide: convenient access to  $\alpha$ -fluoro- and  $\alpha,\alpha$ -difluorophosphonates //Synlett.-

1991.- N 6.- P.395-396.

[148] Jouen C., Lashe M., Pommelet J.C. Synthesis of  $\alpha$ -fluorinated-  
- $\alpha,\alpha$ -difunctionalized sulfides and sulfones //Tetrahedron  
Lett.- 1996.- V.37.- N 14.- P.2413-2416.

[149] Шермолевич Ю.Г., Тимошенко В.М., Роженко А.Б., Марковский Л.Н.  
Новый тип сульфенимидов //ЖОрХ. - 1992. - Т.28. - Вып.2. -  
С. 427-428.

[150] Реакционная способность и пути реакций / Клопман Г., Фукуи К.,  
Хадсон Р. и др. /Под ред. Г.Клопмана. - М.: Мир, 1977. - 383с.