

Поступило в редакцию: апрель 2016

УДК 542.913-977:[547.569.1:546.16]:547.539.3

СИНТЕЗ БРОМПОЛИФТОРАРЕНОВ ИЗ ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ С PBr_5 И Br_2

П.В.Никульшин, А.М.Максимов, В.Е.Платонов[@]

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск 90, просп. Академика Лаврентьева, д. 9,
E-mail : platonov@nioch.nsc.ru**

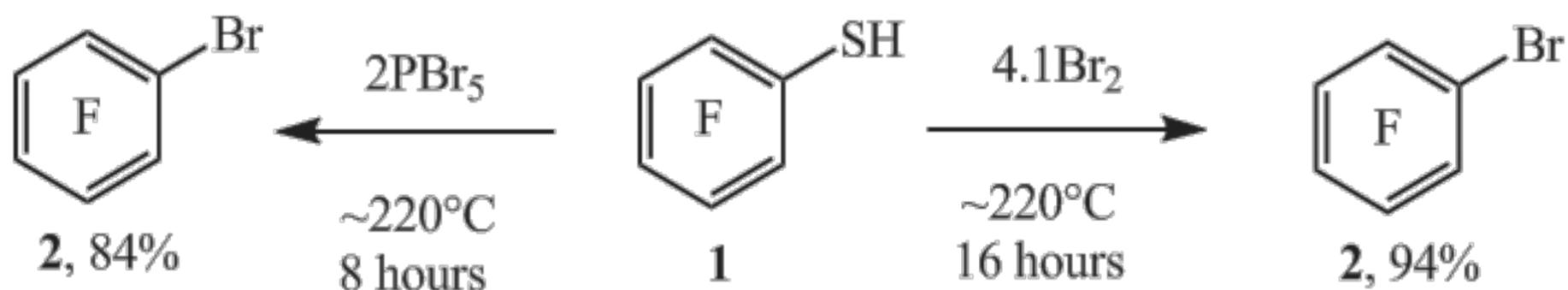
Аннотация: Взаимодействием полифторарентиолов с PBr_5 и Br_2 при 150-240°C в ампулах и с Br_2 в проточной системе при 350-650°C осуществлены реакции замены тиольной группы на атом брома и синтезирован ряд бромполифтораренов, в том числе содержащих одновременно атомы хлора и брома в орто- и пара-положениях.

Ключевые слова: бром, тиольная группа, полифторарентиолы, бромполифторарены.

Ранее нами был разработан метод введения атомов хлора и брома в полифторарены путём термической замены легко и селективно вводимой в полифторарен с помощью реакций нуклеофильного замещения тиольной группы [1] на атом хлора и брома [2, 3]. Данный процесс происходит при высоких температурах (400-500°C) в проточной системе и приводит к получению ряда хлор- и бромполифторароматических соединений с высокими выходами [2, 3]. При использовании PCl_5 в качестве источника хлора замена тиольной группы в полифторарентиолах на атом хлора была реализована при более низкой температуре (200-220°C, реакции в ампулах) [4]. В этой связи представляло интерес осуществить подобные превращения полифторарентиолов с PBr_5 и Br_2 .

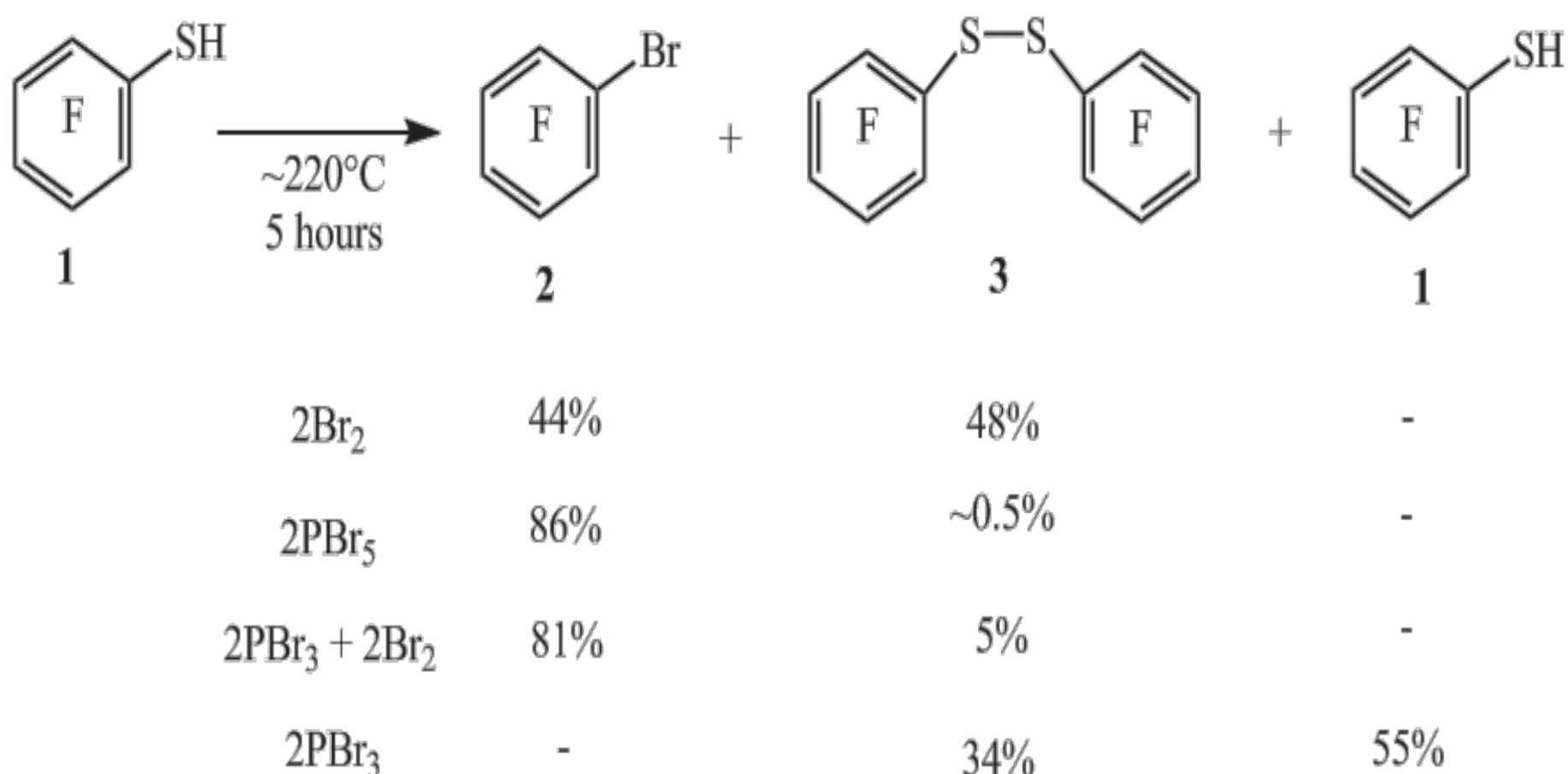
Нами показано, что при нагревании полифторарентиолов с PBr_5 или Br_2 в ампулах при ~220°C происходит замена тиольной группы на атом брома. Так, из пентафторбензолтиола **1** и PBr_5 (мольное соотношение 1 : 2) при ~220°C в течение 8 часов с хорошим выходом получен бромпентафторбензол (**2**) (схема 1). Вместо PBr_5 в реакции с пентафторбензолтиолом (**1**) может быть использован Br_2 . При нагревании тиола **1** с Br_2 (мольное соотношение ~1 : 4.5) при ~220°C в течение 8 часов образуется арен **2** и декафтордифенилдисульфид (**3**) (~84 : 16 по данным ЯМР ^{19}F). Увеличение времени реакции до 16 часов позволило получить с высоким выходом соединение **2** (схема 1).

Схема 1



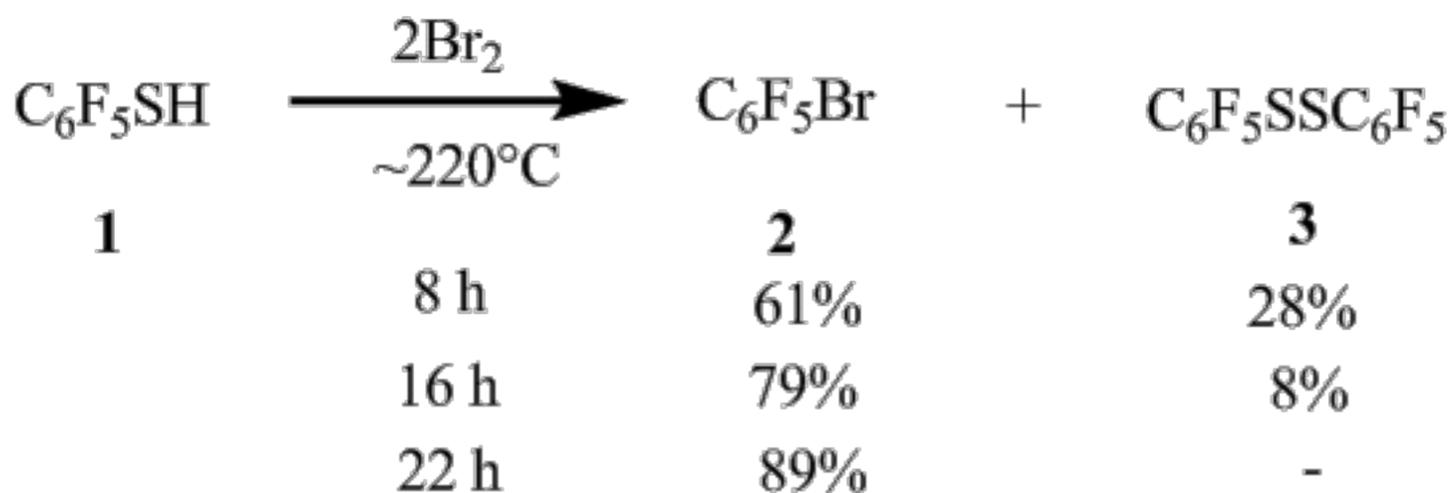
Уменьшение количества Br_2 до 2 молей и времени реакции до 5 часов привело к образованию арена **2** и дисульфида **3** с выходами 44% и 48% соответственно (данные ГЖХ, схема 2). В аналогичных условиях при взаимодействии тиола **1** с PBr_5 (мольное соотношение $\sim 1 : 2$) или $\text{PBr}_3 + \text{Br}_2$ (мольное соотношение $\sim 1 : 2 : 2$) образуется соединение **2**, содержащее небольшие количества дисульфида **3** (ЯМР ^{19}F и ГЖХ). В реакции тиола **1** с PBr_3 (мольное соотношение $\sim 1 : 2$) образуется лишь соединение **3**.

Схема 2



Увеличение времени реакции **1** с Br_2 (мольное соотношение $\sim 1 : 2$) до 8 и 16 часов показало, что реакция протекает не полностью и реакционные смеси содержали дисульфид **3** (схема 3). Увеличение времени реакции до 22 часов позволило получить арен **2** с выходом 89%.

Схема 3

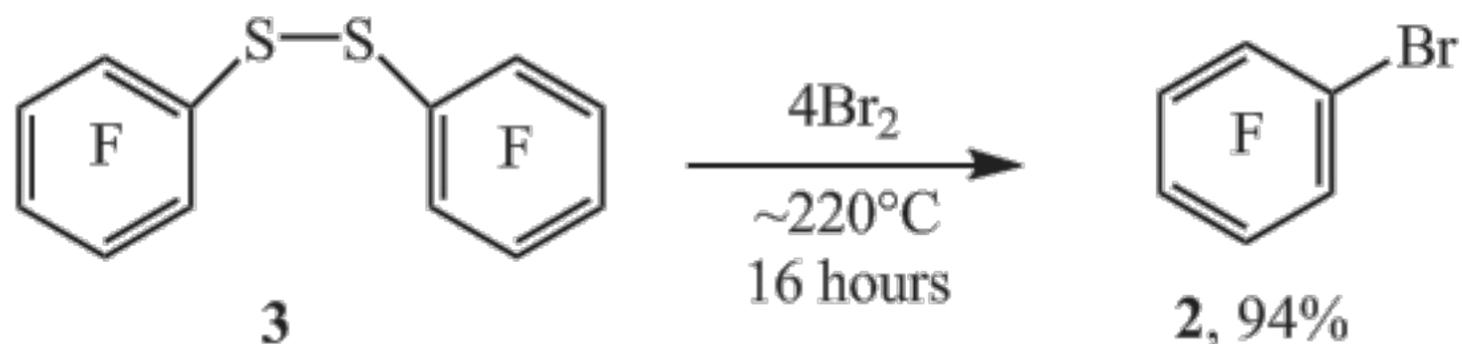


В реакции тиола **1** с Br₂ при их мольном соотношении ~1 : 3 при ~220°C в течение 16 часов выход соединения **2** составил 91%. Как уже было сказано выше, в близких условиях из тиола **1** и Br₂ (мольное соотношение ~1 : 4.1) соединение **2** было получено с выходом 94%. И хотя величины выходов целевого продукта в этих реакциях отличаются на небольшую величину, нами для дальнейших превращений полифторарентиолов с бромом было выбрано их мольное соотношение ~1 : 4-4.3 с целью достижения максимально высоких выходов конечных продуктов.

При увеличении температуры реакции соединения **1** с Br₂ (мольное соотношение ~1 : 4.1) до ~250°C (16 часов) арен **2** получается наряду с небольшой примесью полибромполифторбензолов, согласно данным ЯМР ¹⁹F, ГХ-МС и ГЖХ (табл. 1, оп. 7). Ранее при сопирилизе C₆F₆ с Br₂ при ~770°C происходило образование арена **2** и полибромполифторбензолов [5]. В этой связи температура ~220°C является приемлемой для проведения процесса бромирования соединения **1** и его производных.

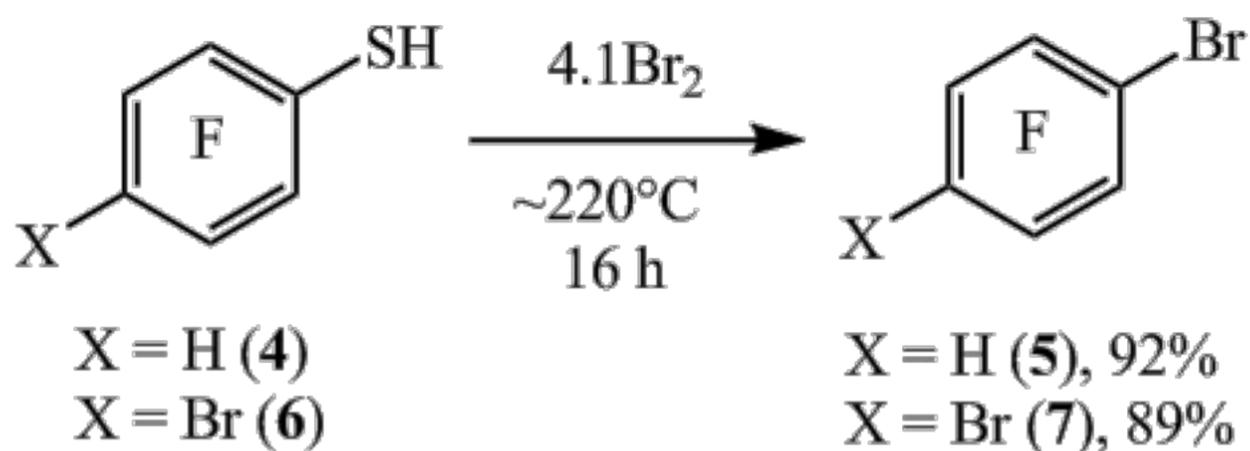
При нагревании дисульфида **3** с бромом при ~220°C также образуется арен **2** с высоким выходом (схема 4).

Схема 4



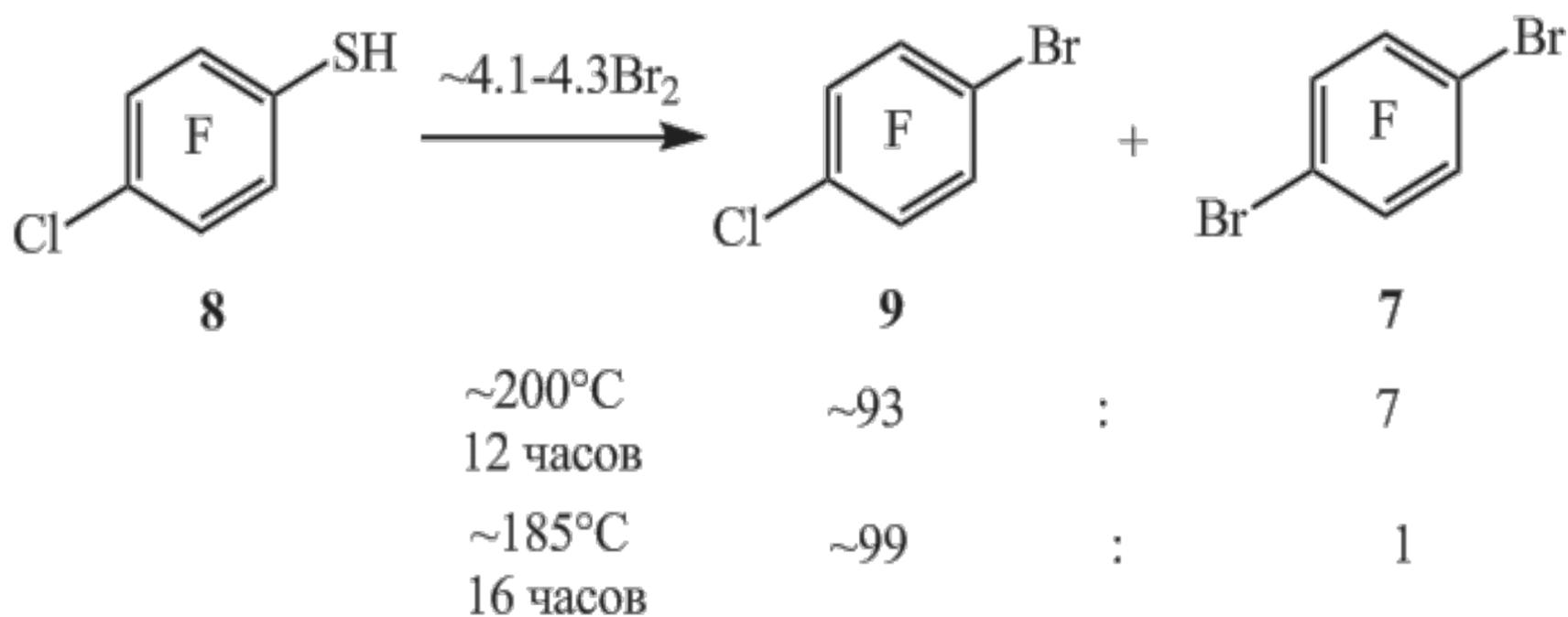
В случае пара-замещенных тиола **1** тиольная группа также гладко замещается на бром. Так, нагреванием 2,3,5,6-тетрафторбензолтиола (**4**) с бромом при ~220°C получен 1-бром-2,3,5,6-тетрафторбензол (**5**). При этом связь С-Н остается непрореагировавшей. Аналогично из 4-бромтетрафторбензолтиола (**6**) получен 1,4-дибромтетрафторбензол (**7**) (схема 5).

Схема 5



При нагревании 4-хлор-2,3,5,6-тетрафторбензолтиола (**8**) с бромом при $\sim 200^\circ\text{C}$ наряду с 1-бром-2,3,5,6-тетрафтор-4-хлорбензолом (**9**) в качестве побочного продукта образуется арен **7** (схема 6) вследствие частичной замены атома хлора на бром. Снижение температуры реакции до $\sim 185^\circ\text{C}$ позволило понизить содержание соединения **7** (схема 6).

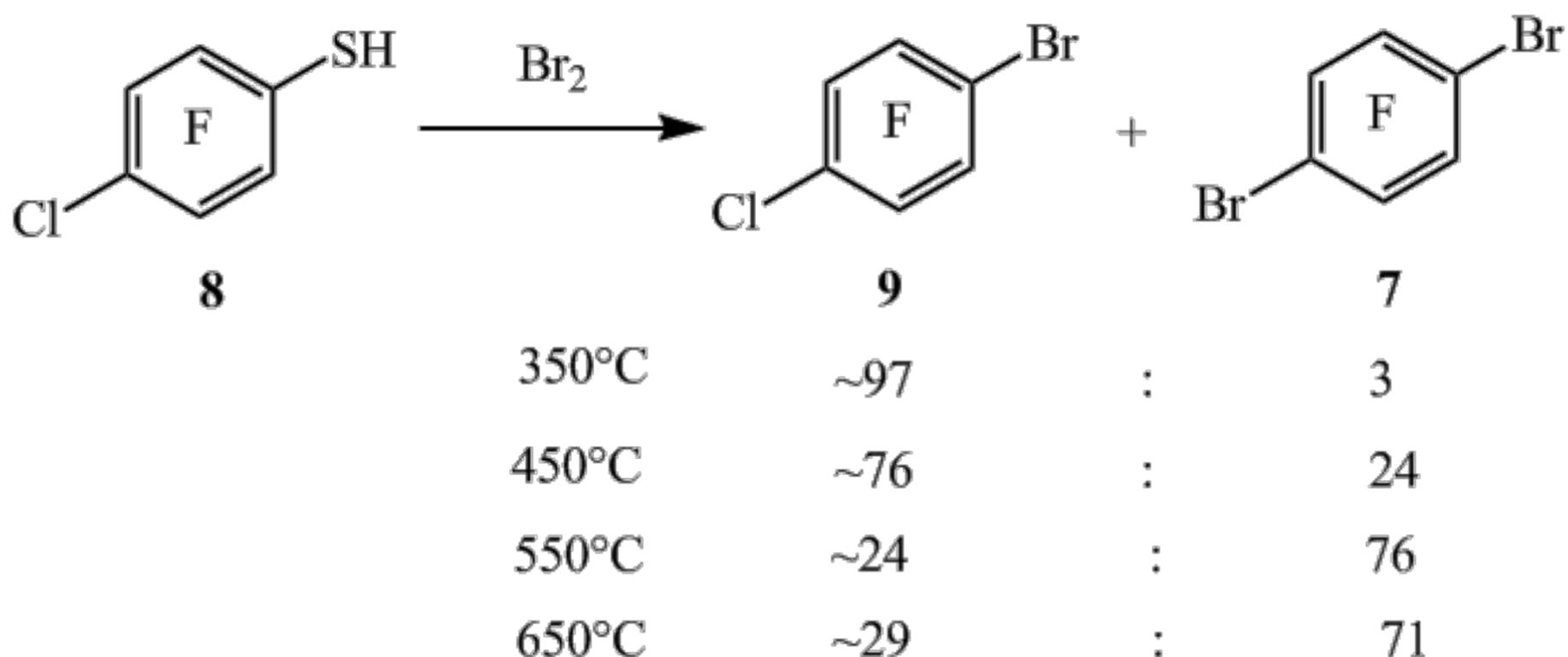
Схема 6



мольное соотношение продуктов реакции в реакционной смеси, рассчитанное по данным ГЖХ

Нами проведены реакции сопирилиза тиола **8** с Br_2 в проточной системе при различных температурах. При 350°C из тиола **8** и Br_2 получен арен **9** с меньшим выходом и с примесью соединения **7**. При этом наблюдалась неполная конверсия ($\sim 60\%$) тиола **8** (схема 7) (табл. 2, оп. 1). С увеличением температуры сопирилиза до 450°C увеличивается образование соединения **7**, а при 550°C соединение **7** становится основным продуктом реакции (табл. 2, оп. 3). Повышение температуры сопирилиза до 650°C приводит к осмолению и снижению выхода реакционной смеси (табл. 2, оп. 4).

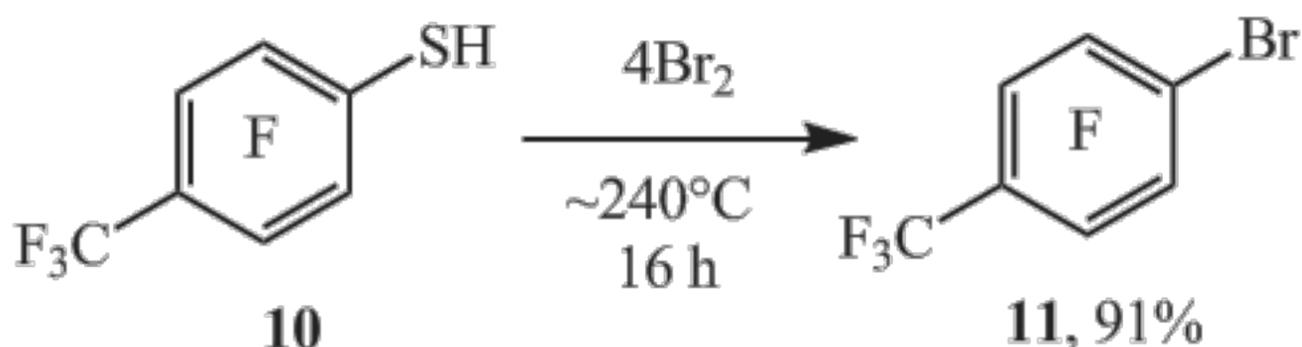
Схема 7



мольное соотношение продуктов реакции в реакционной смеси, рассчитанное по данным ГЖХ

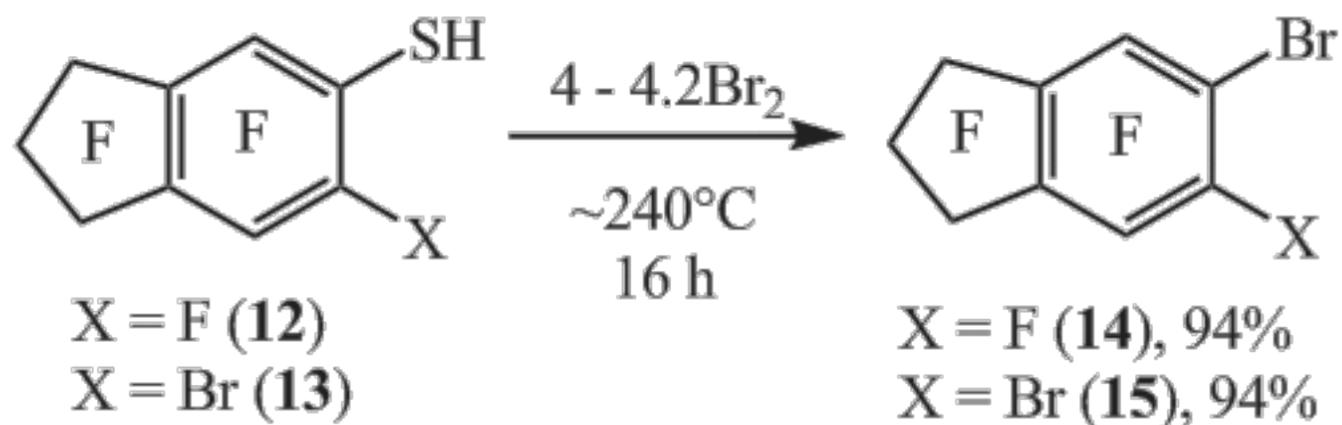
Из 4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторбензолтиола (**10**) и брома в ампуле с высоким выходом получен 4-бромгептафтортолуол (**11**) (схема 8).

Схема 8



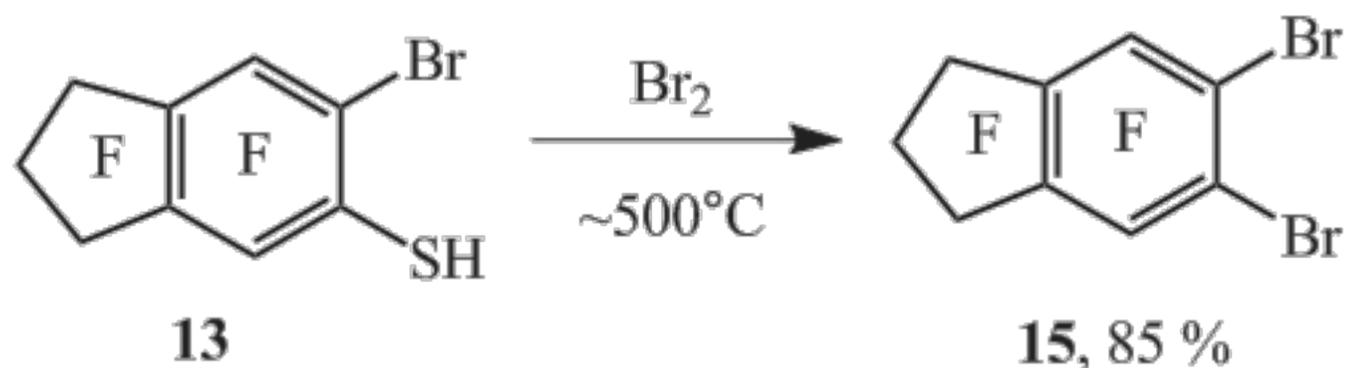
Аналогично из 5-нонафториндантиола (**12**) и 6-бромоктафториндан-5-тиола (**13**) с высокими выходами синтезированы 5-бромнонафториндан (**14**) и 5,6-дибромоктафториндан (**15**) соответственно (схема 9).

Схема 9



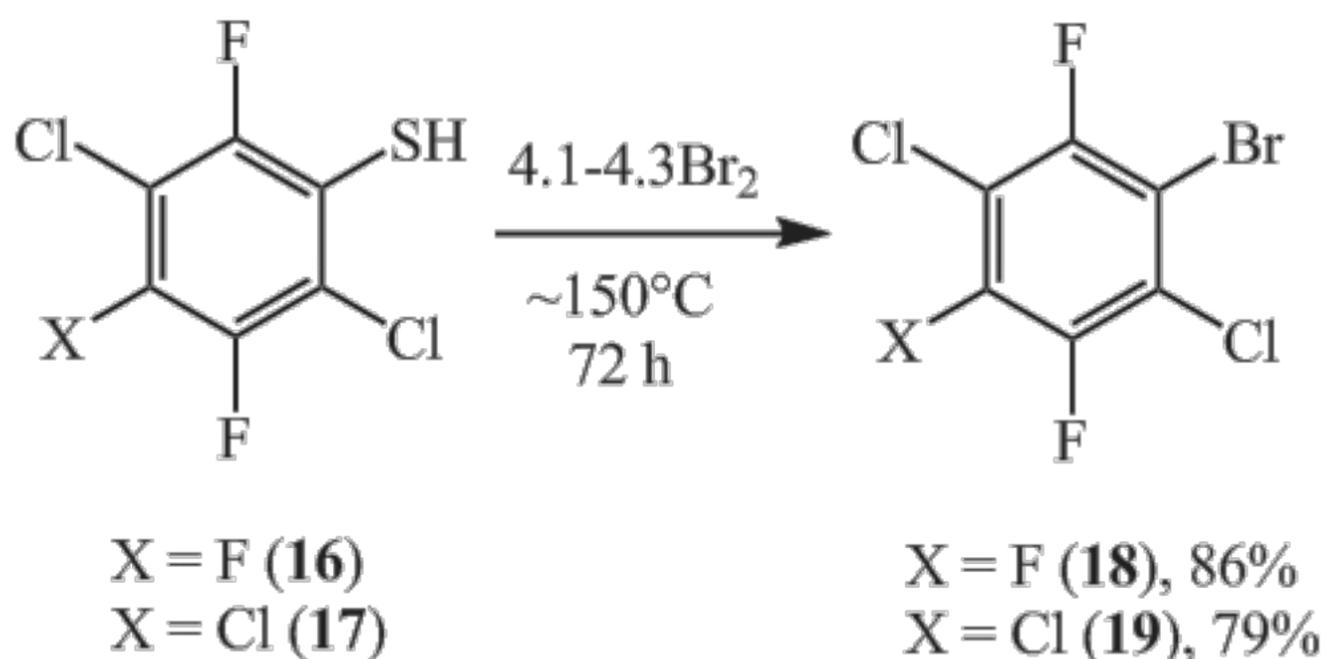
Стоит отметить, что соединение **15** может быть получено в проточном реакторе из тиола **13** и Br_2 с выходом 85% (схема 10).

Схема 10



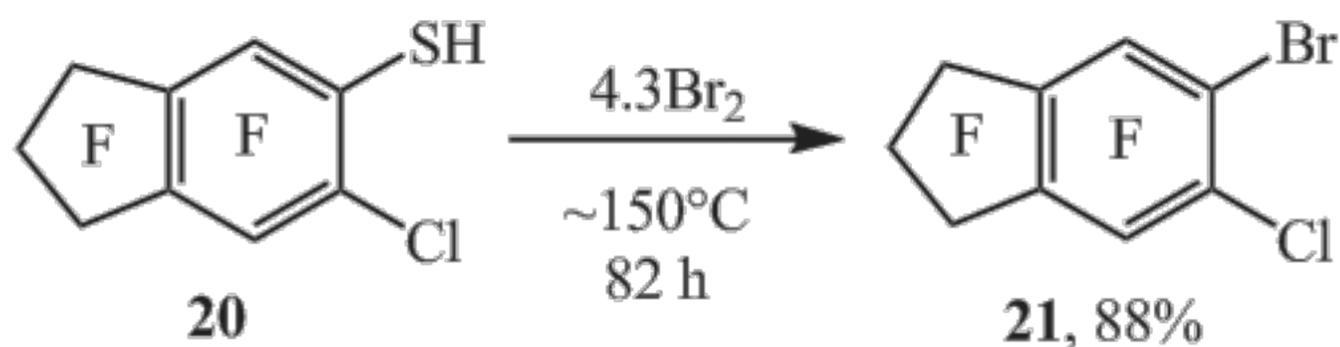
В ампулах варьированием времени и температуры реакции удаётся синтезировать полифторарены, содержащие в орто-положении атомы хлора и брома. Так, при нагревании 2,4,5-трифтор-3,6-дихлорбензолтиола (**16**) и 2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензолтиола (**17**) с бромом были получены 1-бром-2,4,5-трифтор-3,6-дихлорбензол (**18**) и 1-бром-2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензол (**19**) (схема 11). При этом в качестве побочных продуктов наблюдалось образование в небольших количествах дибромпроизводных согласно данным ЯМР ^{19}F , ГХ-МС и ГЖХ.

Схема 11



Аналогично, при бромировании 6-хлороктафториндан-5-тиола (**20**) был получен 5-бромоктафтор-6-хлориндан (**21**) (схема 12), при этом образование соединения **15** согласно данным ЯМР ^{19}F , ГХ-МС и ГЖХ практически не наблюдалось.

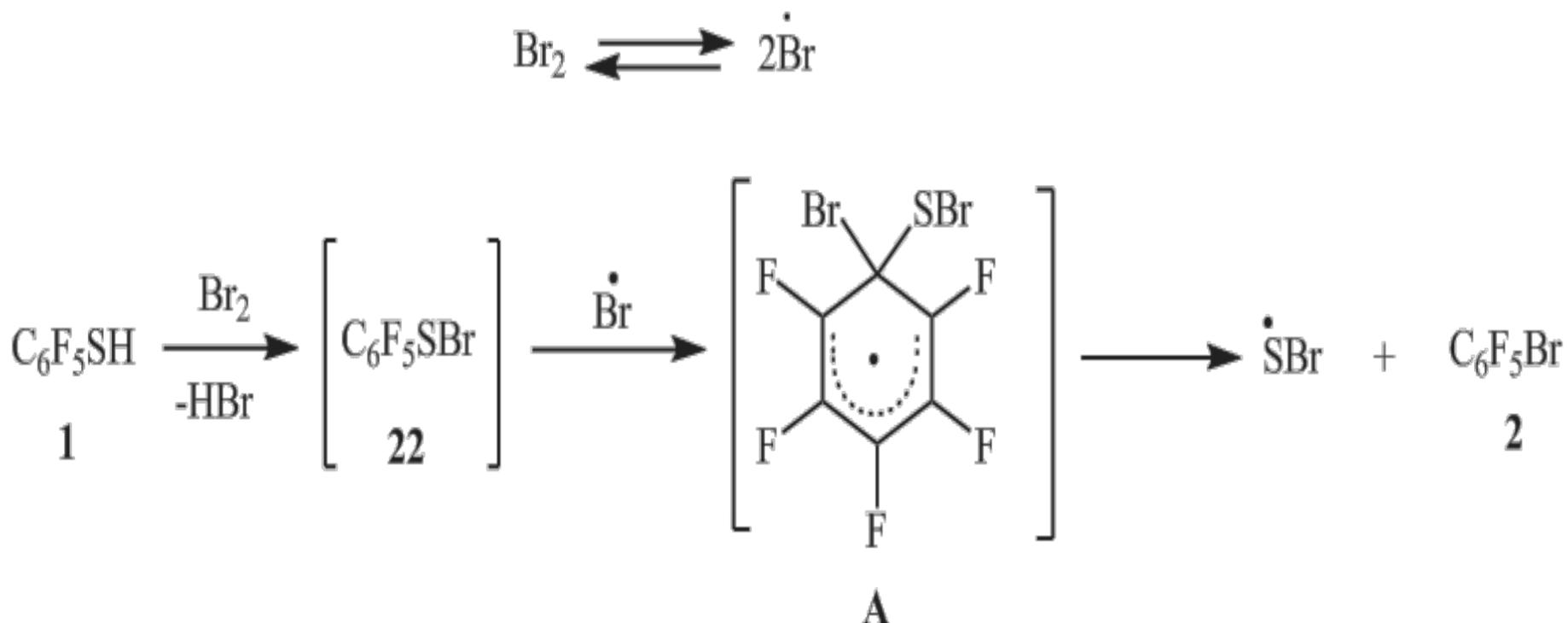
Схема 12



Замена тиольной группы на атом брома в полифторарентиолах возможно происходит по гомолитическому механизму аналогично замене тиольной группы на атом хлора при сопирилизе полифторарентиолов с хлором [2]. В качестве промежуточных продуктов в реакции полифторарентиолов с бромом могли бы

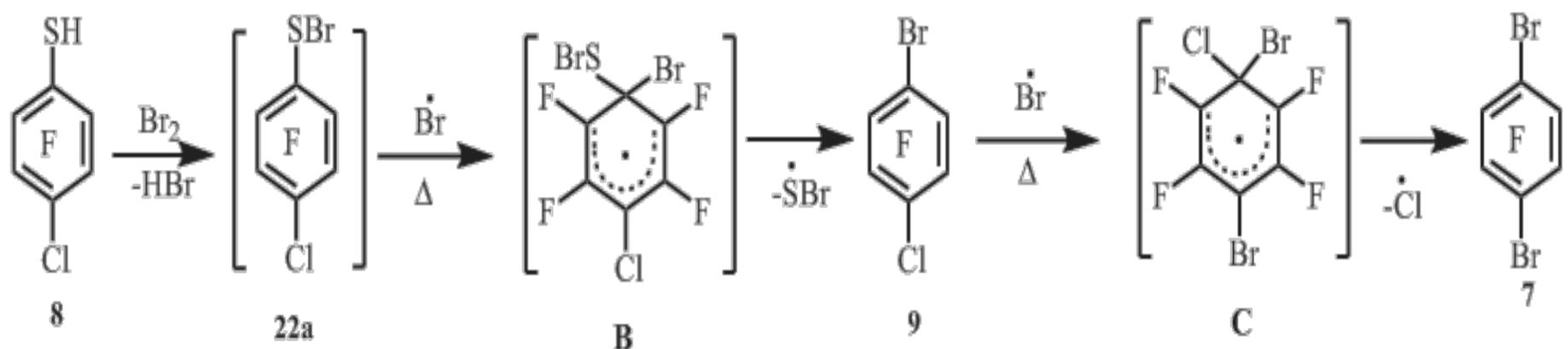
образовываться полифтораренсульфенилбромиды [6] наряду с бис(полифторарен)дисульфидами. По аналогии с превращением дисульфида **3** под действием Cl_2 в пентафторбензолсульфенилхлорид [2] видимо не исключается и превращение бис(полифторарен)дисульфидов под действием брома в промежуточные на пути к бромполифторарену полифтораренсульфенилбромиды. Например, взаимодействие пентафторбензолсульфенилбромида (**22**) с атомом брома с промежуточным образованием радикального σ -комплекса (**A**) и последующим элиминированием серосодержащей функции вероятно приводит к образованию арена **2** (схема 13).

Схема 13



Замена атомов хлора на бром в реакциях хлорполифторарентиолов с Br_2 видимо также происходит по гомолитическому механизму (схема 14). При этом замена тиольной группы на бром происходит легче, чем хлора на бром.

Схема 14

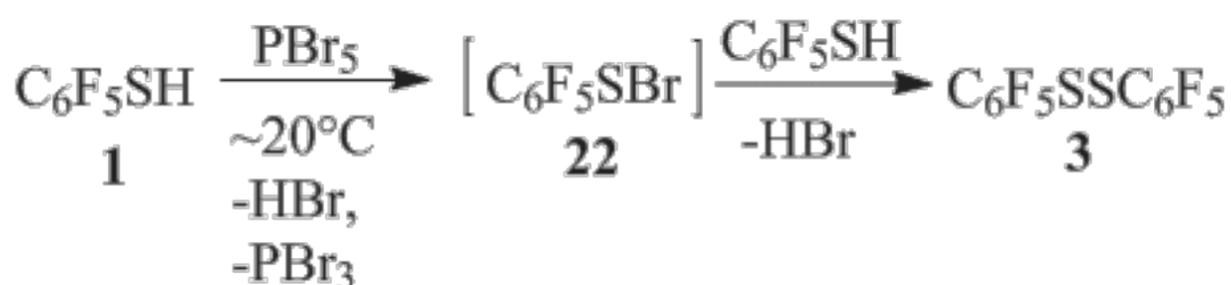


Можно полагать, что в радикальном σ -комплексе (**B**) связь C-S более слабая, чем C-Br (энергии связи C-S, $E=52$ ккал/моль, C-Br, $E=58$ ккал/моль [7]), и поэтому происходит элиминирование серосодержащей функции. В случае образования радикального σ -комплекса (**C**) для замены более прочной связи C-Cl ($E=93.8$ ккал/моль [7]) требуется более высокая температура ($450-550^\circ\text{C}$). Вероятно, что в реакции соединения **8** с бромом лимитирующей стадией превращения сульфенилбромида **22a** в соединение **9** под действием атома брома является стадия образования радикального σ -комплекса (**B**), а в случае образования радикального σ -комплекса (**C**) лимитирующая стадия – вторая с элиминированием атома хлора (схема 14).

В какой-то мере, видимо, не может быть исключена замена атома хлора на бром в соединении **8**, с последующим замещением тиольной группы на атом брома в промежуточном тиоле **6**. Этот вопрос требует отдельного исследования.

Для реакции тиола **1** с PBr₅, принимая во внимание, что в кристаллическом состоянии PBr₅ имеет ионную структуру [PBr₄]⁺Br⁻ [8], при участии катиона [PBr₄]⁺ могло бы происходить образование сульфенилбромиды **22**, который, взаимодействуя с тиолом **1**, превращается в дисульфид **3** (схема 15). Образование дисульфида **3** из тиола **1** и PBr₅ без участия сульфенилбромиды **22**, видимо, также не исключается. Дисульфид **3** под действием PBr₅ мог бы переходить в сульфенилбромид **22**, аналогично превращению данного дисульфида **3** в пентафторсульфенилхлорид в реакции с PCl₅ [4].

Схема 15



Известно, что PBr₅ кипит с разложением при 106°C [9] и таким образом является источником брома. Согласно оценке, проведённой нами по аналогии с таковой для PCl₅ [10], энергия аксиальной связи P-Br в тригональной бипирамиде PBr₅ [11] составляет 28 ккал/моль [10], тогда как энергия связи Br-Br является более высокой величиной (45.4 ккал/моль [7]). Учитывая эти данные, можно предположить, что вначале PBr₅ распадается с образованием атома брома и радикала [•]PBr₄ (схема 16, уравнение 1). Последний также может распадаться с образованием PBr₃ и [•]Br (уравнение 2). Далее взаимодействие, например, сульфенилбромиды **22** с атомом брома вероятно даёт радикальный σ-комплекс (**A**) [2], при распаде которого образуется соединение **2** (уравнение 5). Радикал [•]SBr, элиминирующийся при распаде σ-комплекса (**A**), взаимодействуя с PBr₃, мог бы образовывать фосфоранильный радикал (**D**). Последний при β-распаде даёт зафиксированный нами с помощью спектра ЯМР ³¹P и хромато-масс-спектрометрии тиофосфорилбромид **23**. Известно, что фосфоранильные радикалы, хотя и являются относительно стабильными, могут претерпевать β-распад, в том числе с образованием S=P связи [12].

Схема 16

источника ионов 173°C. ГЖХ анализ проводили на приборе HP 5890 с колонкой HP-5, 30 м × 0.52 мм × 2.6 мкм и детектором по теплопроводности.

Исходные тиолы были получены по методике, приведенной в [13].

Раствор KSH в этиленгликоле (~4.1 моль/л) получали пропусканием сероводорода в раствор 2 моль KOH в 330 мл этиленгликоля до увеличения массы на 64 г.

Получение 6-бромоктафториндан-5-тиола (13). К раствору 50.35 г (140.26 ммоль) индана **14** в 100 мл изопропилового спирта, при охлаждении смесью воды со льдом, при перемешивании прибавляли в течение 1.5 часов 71 мл раствора KSH в этиленгликоле, при температуре не выше 5°C. Далее реакционную массу перемешивали 2.5 часа, поддерживая температуру в интервале 0-1°C, затем выливали в смесь 350 мл соляной кислоты и 500 г льда. Осадок отфильтровывали, сушили над CaCl₂. Масса сухого продукта 48.95 г. Анализировали методом ЯМР ¹⁹F, ¹H и ГЖХ. Содержание соединения **13** по ГЖХ - 98% (выход 91%). Т. пл. 32-33.5°C (пентан). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: 31.9 квинт (2-CF₂, J_{2-CF₂-1,3-CF₂} 4.5 Гц), 51.2 д.т (F⁴, J_{F4-F7} 21 Гц, J_{F4-3-CF₂} 7.5 Гц), 53.7 уширенный мультиплет (1(3)-CF₂), 53.9 д.т (F⁷, J_{F7-F4} 21 Гц, J_{F7-1-CF₂} 7.5 Гц), 54.7 уширенный мультиплет (1(3)-CF₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4.56 с. УФ-спектр (гексан), λ_{макс}, нм (lgε): 223 (4.19), 262 (3.82), 288 (3.18), 297 (3.21). ИК спектр (KBr), ν, см⁻¹: 2587, 2568, 1627, 1455, 1298, 1247, 1204, 1154, 1096, 1060, 955, 944, 869, 804, 576, 543. Найдено, %: C 28.84; H 0.24; F 40.71; S 8.76; Br 21.25. M⁺ 371.8854. C₉HBrF₈S. Вычислено, %: C, 28.98; H, 0.27; F, 40.74; S, 8.60; Br, 21.42. M⁺ 371.8849.

Реакции тиола 1 с PBr₅. В ампулу помещали 2.27 г (11.34 ммоль) тиола **1** и порциями добавляли 10.13 г (23.53 ммоль) PBr₅. По окончании выделения газа, ампулу запаивали. Ампулу помещали в металлический кожух и нагревали при 218-220°C в течение 5 часов. По окончании реакции ампулу охлаждали с помощью жидкого азота, вскрывали. Получено 11.49 г реакционной массы, содержащей по данным ГХ-МС 46% соединения **2** и 50% Br₃PS **23**. Далее содержимое переносили в колбу под слой воды со льдом (~60 г). Смесь перемешивали 2 часа на магнитной мешалке с целью гидролиза соединений фосфора, затем подщелачивали Na₂CO₃ и перемешивали еще 2 часа, перегоняли с паром. Продукт (2.44 г) отделяли, сушили CaCl₂ и анализировали методами ЯМР ¹⁹F и ГЖХ. Содержание соединения **2** - 98.3% (по данным ГЖХ) и дисульфида **3** - 0.5% (по данным ГЖХ).

Идентификацию соединения **23** проводили по спектру ЯМР ³¹P (δ, м.д.: -115.3 с [14]), а также с помощью ГХ-МС. Полный масс-спектр соединения **23**: 306 (15.1), 304 (42.3), 302 (42.2), 300 (14.6; Br₃PS), 225 (52.8), 223 (100), 221 (51.0; Br₂PS), 193 (3.7), 191 (7.4), 189 (3.7; Br₂P), 112 (6.4), 110 (6.5; BrP), 81 (6.6), 79 (6.7; Br), 63 (26.0; PS), 32 (1.5; S), 31 (3.0; P).

Аналогично из 2.12 г (10.59 ммоль) тиола **1** и 89.14 г (21.23 ммоль) PBr₅ (218-220°C, 8 часов) получили 2.21 реакционной массы с содержанием соединения **2** - 99.1% по данным ГЖХ, выход 84%.

После смешения 0.09 г (0.45 ммоль) соединения **1** с 0.39 г (0.91 ммоль) PBr₅ при комнатной температуре получили соединение **3** (данные ЯМР ¹⁹F) без образования других полифтораренов.

Реакция тиола 1 с PBr₃ + Br₂. Из 2.09 г (10.44 ммоль) соединения **1**, 5.68 г (20.98 ммоль) PBr₃ и 3.45 г (21.59 ммоль) Br₂ (218-220°C, 5 часов) получили 2.25 г реакционной массы с содержанием соединения **2** - 93.1% (по данным ГЖХ) и дисульфида **3** - 4.4% (по данным ГЖХ).

Реакция тиола 1 с PBr₃. Нагреванием 2.09 г (10.44 ммоль) тиола **1** и 5.77 г (21.32 ммоль) PBr₃ (218-220°C, 5 часов) получили 1.91 г реакционной массы, содержащую исходный тиол **1** (60.1% по данным ГЖХ) и дисульфид **3** (37.0 % по данным ГЖХ).

Реакция тиола 1 с Br₂. В ампулу помещали 0.17 г (0.85 ммоль) соединения **1** и порциями добавляли 0.61 г (3.80 ммоль) брома. По окончании выделения газа ампулу запаивали. Ампулу помещали в металлический кожух и нагревали при ~220°C 8 часов. По окончании реакции ампулу охлаждали, вскрывали, выливали в воду. Избыток брома удаляли с помощью сульфита натрия, экстрагировали ~2 мл хлористого метилена и анализировали с помощью ЯМР ¹⁹F (**2** : **3** ~84 : 16 по данным ЯМР ¹⁹F).

Общая методика синтеза бромполифтораренов. В ампулу помещали полифторарентиол и порциями добавляли бром. По окончании выделения газа, ампулу запаивали, помещали в металлический кожух и нагревали. По окончании реакции ампулу охлаждали с помощью жидкого азота, вскрывали, содержимое переносили в колбу под слой воды (80-100 мл). Избыток брома удаляли с помощью сульфита натрия, после этого реакционную массу перегоняли с паром. Продукт отделяли, сушили CaCl₂ и анализировали методами ЯМР ¹⁹F и ГЖХ. Аналогично проводили реакцию дисульфида **3** с бромом. Результаты приведены в таблице 1.

Образование соединений **2**, **3**, **4**, **5**, **7**, **11** и **14** подтверждено спектрами ЯМР ¹⁹F [2, 3, 15].

Таблица 1

№ опыта	Соединение, г (ммоль)	Бром, (ммоль)	Мольное соотношение тиола к Br ₂	Температура, °C	Время, часы	Выход смеси
1	1 , 2.01 (10.04)	3.31 (20.71)	2.06	218-220	5	2.0
2	1 , 2.05 (10.24)	3.39 (21.21)	2.07	218-220	8	2.1
3	1 , 2.02 (10.09)	3.32 (20.77)	2.06	218-220	16	2.1
4	1 , 2.10 (10.49)	3.46 (21.65)	2.06	218-220	22	2.3

5	1, 2.08(10.39)	2.89	5.10 (31.91)	3.07	218-220	16	2.3
6	1, (14.44)	2.89	9.51 (59.51)	4.12	220-222	16	3.3
7	1, (13.79)	2.76	9.08 (56.82)	4.12	250-255	16	3.1
8	3, 3.11(7.81)		5.11 (31.98)	4.09	219-221	16	3.6
9	4, (15.15)	2.76	9.91 (62.01)	4.09	218-220	16	3.2
10	6, (9.65)	2.52	6.30 (39.42)	4.08	220-222	16	2.6
11	8, (16.11)	3.49	11.2 (69.83)	4.33	201-203	12	4.0
12	8, (15.98)	3.46	10.4 (65.02)	4.07	185-187	16	3.4
13	10, (13.31)	3.33	8.53 (53.38)	4.01	238-240	16	3.6
14	12, (8.94)	2.79	6.02 (37.67)	4.21	238-240	16	3.0
15	13, (7.32)	2.73	4.73 (29.60)	4.04	238-240	16	2.9
16	16, (31.37)	7.31	20.09 (125.71)	4.29	149-151	72	8.0
17	17, (14.19)	3.54	9.23 (57.57)	4.07	149-151	72	3.6

18	20 , (11.38)	3.74	7.79 (48.75)	4.28	150-152	82	3.8
----	------------------------	------	-----------------	------	---------	----	-----

^AСодержание дисульфида **3** в реакционной смеси составило 46.7% по данным ГЖХ. ^BСодержание дисульфида **3** в реакционной смеси составило 27.0% по данным ГЖХ. ^BСодержание дисульфида **3** в реакционной смеси составило 7.9% по данным ГЖХ. ^ГПо данным ГХ-МС в реакционной смеси содержатся полибромполифторбензолы в количестве 3.4% (ГЖХ). ^ДПо данным ГХ-МС в реакционной смеси содержится арен **8** в количестве 8% (ГЖХ). ^ЕПо данным ГХ-МС в реакционной смеси содержится арен **8** в количестве 1.4% (ГЖХ). ^ЖПо данным ГХ-МС в реакционной смеси содержатся дибромтрифторхлорбензолы в количестве 2.5% (ГЖХ). ^ЗПо данным ГХ-МС в реакционной смеси содержатся дибромдифтордихлорбензолы в количестве 6.9% (ГЖХ). ^ИПо данным ГХ-МС в реакционной смеси содержится индан **15** в количестве 0.3% (ГЖХ).

1-Бром-2,3,5,6-тетрафтор-4-хлорбензол (9) (98.3% по данным ГЖХ). Т. пл. 55-57°C. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: 22.6 м (F^{3,5}), 30.3 м (F^{2,6}). УФ-спектр (гексан), λ_{макс}, нм (lgε,): 222 (4.00). ИК-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1742, 1634, 1493, 1462, 995, 964, 808, 594. Найдено, %: С 27.20; Br 30.50; Cl 13.30; F 29.17. M⁺ 261.8801 C₆BrClF₄. Вычислено, %: С 27.36; Br 30.33; Cl 13.46; F 28.85. M⁺ 261.8803.

5,6-Дибромоктафториндан (15). (99.7% по данным ГЖХ). Т. пл. 37.5-38.5°C (пентан). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: 31.7 квинт (2-CF₂, J_{2-CF₂-1,3-CF₂ ~ 4 Гц), 53.7 м (1(3)-CF₂), 57.9 м (F^{4,7}). УФ-спектр (гексан), λ_{макс}, нм (lgε,): 221 (3.79), 238 (3.64), 243 (3.57, плечо), 280 (3.03), 288 (3.14). ИК-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1724, 1624, 1607, 1460, 1439, 1398, 1331, 1290, 1246, 1221, 1205, 1159, 1096, 1051, 949, 874, 800, 689, 671, 575, 536. Найдено, %: С 26.09; F 36.37; Br 38.08. M⁺ 417.8230. C₉Br₂F₈. Вычислено, %: С, 25.74; F, 36.20; Br 38.06. M⁺ 417.8234.}

1-Бром-2,4,5-трифтор-3,6-дихлорбензол (18) (98.3% по данным ГЖХ). Перегонкой в вакууме (~12 мм рт. ст.) 4.74 г смеси получили 2.64 г фракции с т.кип. 94-95°C и чистотой 98.3% и 1.27 г фракции с т.кип. ~95°C и чистотой 95.1% по данным ГЖХ. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: 27.6 д.д (F⁵, J_{F₅-F₄} 21, J_{F₅-F₂} 9.5 Гц), 28.9 д (F⁴, J_{F₄-F₅} 21 Гц), 57.0 д (F², J_{F₂-F₅} 9.5 Гц). УФ-спектр (гексан), УФ-спектр (гексан) λ_{макс}, нм (lgε,): 225 (4.06), 280 (2.85). ИК-спектр (плёнка), ν, см⁻¹: 1597, 1468, 1441, 1354, 1308, 1076, 964, 874, 748, 700, 638. Найдено, %: С 25.91; Br 28.50; Cl 25.17; F 20.26. M⁺ 277.8508 C₆Cl₂BrF₃. Вычислено, %: С 25.75; Br 28.55; Cl 25.34; F 20.36. M⁺ 277.8507.

1-Бром-2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензол (19) (96.9% по данным ГЖХ). Перегонкой в вакууме (~12 мм рт. ст.) 2.69 г смеси получили 1.20 г фракции с т.кип. ~127°C и чистотой 96.9% и 0.94 г фракции с т.кип. 127-128°C и чистотой 96.5% по данным ГЖХ. Т. пл. 94-96°C. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: 52.5 д (F⁵, J_{F₅-F₂} 11 Гц), 60.4 д (F², J_{F₂-F₅} 11 Гц). УФ-спектр (гексан)* λ_{макс}, нм (lgε,): 229 (4.12), 232 (4.13), 282 (3.26, плечо), 290 (3.35). ИК-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1435, 1387, 1287, 1252, 901, 881, 860, 698, 677, 631. Найдено, %: С 24.50; Br 27.00; Cl 35.90; F 13.03. M⁺ 293.8210 C₆Cl₃BrF₂. Вычислено, %: С 24.32; Br 26.97; Cl 35.89; F 12.82. M⁺ 293.8212.

5-Бромоктафтор-6-хлориндан (21) (98.3% по данным ГЖХ). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 31.8 квинт (2- CF_2 , $J_{2-\text{CF}_2-(1)3-\text{CF}_2} \sim 4.5$ Гц), 48.5 д.т (F^7 , $J_{\text{F}^7-\text{F}^4} 19.5$ Гц, $J_{\text{F}^7-1-\text{CF}_2} 7.5$ Гц), 53.8 и 54.6 уширенные мультиплеты (1(3)- CF_2), 56.7 д.т (F^4 , $J_{\text{F}^4-\text{F}^7} 19.5$ Гц, $J_{\text{F}^4-3-\text{CF}_2} 7.5$ Гц). УФ спектр (гексан), $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 234 (3.93), 279 (3.34), 287 (3.42). ИК спектр (плёнка), ν , см^{-1} : 1612, 1464, 1441, 1408, 1315, 1302, 1248, 1207, 1157, 1099, 1059, 966, 949, 880, 818, 702, 673, 592, 579, 546. Найдено, %: С 28.36; Br 21.50; Cl 9.90; F 40.44. M^+ 373.8732. C_9BrClF_8 . Вычислено, %: С 28.79; Br 21.28; Cl 9.44; F 40.48. M^+ 373.8739.

Реакции сопирилиза полифторарентиолов в проточной системе.

Реакцию сопирилиза тиола **8** с Br_2 проводили в кварцевой трубке (реактор размерами 400 × 20 мм), нагреваемой в электрической трубчатой печи. Перед началом подачи систему предварительно продували аргоном. Подачи брома и тиола **8** в реактор осуществлялись одновременно из отдельных капельных воронок в токе аргона (~3 л/ч). Тиол **8** предварительно расплавляли. Продукты бромирования собирали в приёмник, охлаждаемый ледяной водой. Далее реакцию доводили до комнатной температуры, затем обрабатывали раствором сульфита натрия для удаления брома, после этого перегоняли с паром. Полученный твердый продукт отделяли от воды, сушили над CaCl_2 и анализировали методами ЯМР ^{19}F и ГЖХ. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

№ опыта	Соединение 8 , г (ммоль)	Бром, г (ммоль)	Мольное соотношение тиола к Br_2	Температура, °С	Выход смеси, г	Содерж. (выход) продукта ГЖХ, %
1	43.50 (200.85)	88.10 (551.54)	2.75	350	22.83 ^A	92.7 (40)
2	4.07 (18.79)	8.77 (54.81)	2.92	450	4.24	71.6 (61)
3	2.75 (12.70)	9.36 (58.50)	4.61	550	2.95	21.0 (18)
4	3.04 (14.04)	13.80 (86.60)	6.17	650	2.94	22.9 (18)

^AКубовый остаток экстрагировали CHCl_3 3×20 мл, после упаривания на ротационном испарителе получили 31.14 г с содержанием тиола **8** 56% по данным ГЖХ.

5,6-Дибромоктафториндан (15). Реакцию проводили в проточном реакторе аналогично сопирилизу тиола **8** с бромом. Из 9.70 г (26.00 ммоль) тиола **13** и 18.38 г

(114.88 ммоль) Br₂ при ~500°C получено 9.90 г продукта. Содержание соединения **15** по ГЖХ – 98%, выход 85%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-08869а).

Список литературы

1. Brooke G.M. The preparation and properties of polyfluoroaromatic and heteroaromatic compounds. *J. Fluorine Chemistry*. 1997. V. 86. № 1. P. 1–76.
2. Платонов В.Е., Максимов А.М., Дворникова К.В., Никульшин П.В. Фторорганические серосодержащие соединения. V. Сопиролиз полифторарентиолов, -гетарентиолов и их производных с хлором и бромом. *ЖОрХ*. 2005. Т. 41. Вып. 11. С. 1681–1687. Platonov V.E., Maksimov A.M., Nikul'shin P.V., Dvornikova K.V. Organofluorine sulfur-containing compounds: V. Joint pyrolysis with chlorine or bromine of polyfluoroarenethiols, polyfluorohetarenethiols, and their derivatives *Russ J. Org. Chem.* 2005. V. 41. № 11. P. 1647-1653.
3. Platonov V.E., Nikulshin P.V., Maximov A.M. Substitution of thiol groups in polyfluoroarenethiols for chlorine and bromine atoms. Production of chloro- and bromopolyfluoroarenes. *Fluorine Notes*. 2010. Vol. 1. /contents/history/2010/1_2010/letters/index.html.
4. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е., Получение хлорполифтораренов из полифторарентиолов и PCl₅. *ЖОрХ*. 2016. Т. 52. Вып. 2. С. 217–221. Nikul'shin P.V., Maksimov A.M., Platonov V.E. Synthesis of Chloropolyfluoroarenes from Polyfluoroarenethiols and PCl₅. *Russ J. Org. Chem.* 2016. V. 52. № 2. P. 200-205.
5. Antonucci J., Wall L. High-Temperature Reactions of Hexafluorobenzene. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1966. V. 70a. № 3. P. 473-480.
6. Neil R.J., Peach M.E., Spinney H.G., Pentafluorobenzenesulfenyl Halides and Pseudohalides. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1970. V. 6. № 5. P. 509–510.
7. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Ред. В.Н.Кондратьев. М. Наука. 1974.
8. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М. Мир. 1979. С. 345. Cotton F.A., Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry*. N.-Y.: Intersci. Publ., a Division of J.Wiley&Sons Inc., 1966.
9. Реми Г. Курс неорганической химии, Том 1. М. Издательство иностранной литературы. 1963. С. 693. Remy H. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Band I. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. Leipzig. 1960.
10. Hartley S.B., Holmes W.S., Jacques J.K., Mole M.F., McCoubrey J.C. Thermochemical properties of phosphorus compounds. *Quarterly reviews*. 1963. V. 17. № 2. P. 204–223.
11. Некрасов Б.В. Курс общей химии, М. Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 1960. С. 396.
12. Общая органическая химия. Ред. Кочетков Н.К., Нифантьев Э.Е., Членов М.А. М.: Химия. 1983. Т. 4. С. 635–636. Smith, L.J.H., *Comprehensive Organic Chemistry. The Synthesis and Reactions of Organic Compounds*, Barton, D. and Ollis, W.D., Eds., Oxford: Pergamon Press, 1979. V. 2. P. 1158.
13. Maksimov A.M., Platonov V.E. Reactions of some polyfluoroaromatic compounds with potassium hydrosulfide. *Fluorine Notes*. 1999. Vol. 4. /contents/history/1999/4_1999/letters/index.html.
14. Muller N., Lauterbur P.C., Goldenson J. Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Phosphorus Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 1956. V. 78. № 15. P. 3557–3561.
15. Пушкина Л.Н., Степанов А.П., Жуков В.С., Наумов А.Д. Спектры ЯМР ¹⁹F

замещённых пентафторбензолов. ЖОрХ. 1972. Т. 8. Вып. 3. С. 586-597.

Статья рекомендована к публикации членом редколлегии проф. В.Е. Платоновым