

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФТОРХЛОРАРЕНОВ ИЗ ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ, SOCl_2
И SO_2Cl_2 .

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, просп. Академика Лаврентьева, д. 9, г. Новосибирск, 630090, Российская Федерация.

E-mail: platonov@nioch.nsc.ru

Получено , 2017

Осуществлена замена тиольной группы в полифторарентиолах на атом хлора с использованием в качестве хлорирующих реагентов SOCl_2 и SO_2Cl_2 . Нагреванием полифтор- и полифторхлорарентиолов с SO_2Cl_2 при 200-220°C в ампулах синтезированы полифторхлор- и полифтордихлорарены, а также 1,2,4-трифтортрихлорбензол. Полифтордихлорарены содержат атомы хлора в орто- и пара-положениях.

Ключевые слова: хлористый тионил, хлористый сульфурил, тиольная группа, полифторарентиолы, полифторхлорарены.

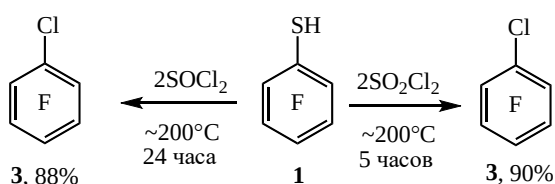
Полифторхлорарены являются важными продуктами для синтеза полифторароматических соединений с различными функциональными группами. Одним из направлений синтеза является избирательное участие в реакциях металлирования связи $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Cl}$. Образование реактивов Гриньяра [1], литийорганических соединений [1], цинкорганических соединений [2] из полифторхлораренов позволило осуществить синтез большого числа функциональных производных полифторароматических соединений. В этой связи нами в последние годы разрабатывался метод получения полифторхлораренов, заключающийся в замене на атомы хлора тиольной группы в полифторарентиолах. Этим методом ряд полифторхлорароматических соединений был синтезирован с высокими выходами [3,4]. Реакция проводилась при сопирилизе полифторарентиолов с хлором, его источниками (SOCl_2 и SO_2Cl_2) в проточной системе при ~400°C [3]. Кроме реакций в проточной системе, нами изучено превращение полифторарентиолов с PCl_5 в ампулах при ~200°C, приведшее также к получению полифторхлораренов [4]. На примере реакции пентафторбензолтиола **1** с Cl_2 и PCl_5 , проведенных в различных условиях, предложена

схема механизма замены тиольной группы на атом хлора, включающая промежуточное образование пентафторбензолсульфенилхлорида **2** и его превращение под действием Cl_2 и PCl_5 в пентафторхлорбензол **3** с участием промежуточного радикального σ -комплекса [3, 4].

Использование в газофазном процессе, наряду с Cl_2 , хлористого тионила и хлористого сульфурила как источников хлора характеризует реакции замены тиольной группы в полифторарентиолах на атом хлора в методическом и практическом отношении как достаточно общий путь синтеза полифторхлораренов. Дополнительным свидетельством в пользу такого вывода являются также реакции полифторарентиолов с PCl_5 , осуществленные в ампулах при более низкой температуре ($\sim 200^\circ\text{C}$) [4]. С целью расширения возможностей реакций в этих условиях нами в настоящей работе также исследованы превращения полифторарентиолов с SOCl_2 и SO_2Cl_2 в ампулах.

Нами показано, что при нагревании тиола **1** с SOCl_2 или SO_2Cl_2 в ампулах при ($\sim 200^\circ\text{C}$) получен арен **3** с высокими выходами. При этом оказалось, что реакция тиола **1** с SOCl_2 требует большего времени для достижения хорошего выхода арена **3**, чем в случае использования SO_2Cl_2 при одинаковой температуре процессов (схема 1).

Схема 1



При уменьшении времени реакции тиола **1** с SOCl_2 с 24 часов до 5 часов при $\sim 200^\circ\text{C}$, реакционная смесь содержала арен **3**, предполагаемые декафтордифенилполисульфаны и сульфенилхлорид **2** в соотношении $\sim 55 : 34 : 11$ соответственно (по данным ЯМР ^{19}F).

В реакции тиола **1** с SO_2Cl_2 при $\sim 200^\circ\text{C}$ в течение 2.5 часов полученная реакционная смесь содержала арен **3** в большем количестве, чем в случае реакции тиола **1** с SOCl_2 , проведенной в течение 5 часов. Кроме арена **3**, в смеси находились также предполагаемые декафтордифенилполисульфаны и сульфенилхлорид **2**. Соотношение этих продуктов составило $\sim 79 : 18 : 3$ соответственно (по данным ЯМР ^{19}F). Однако, сопоставление результатов реакций тиола **1** с SOCl_2 (5 часов) и SO_2Cl_2 (2.5 часа) имеет относительный характер, поскольку не была проведена оценка массовых выходов реакционных смесей.

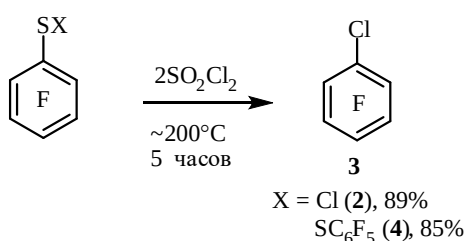
Представленные выше результаты реакций тиола **1** с SOCl_2 и SO_2Cl_2 могут свидетельствовать о том, что процесс с участием SO_2Cl_2 требует меньшего времени, чем

при использовании SOCl_2 . Поэтому в дальнейшем нами проводились реакции полифторарентиолов с SO_2Cl_2 .

Образующийся в реакции тиола **1** с SO_2Cl_2 при $\sim 200^\circ\text{C}$ в течение 2.5 часов сульфенилхлорид **2** и декафтордифенилполисульфаны могут представить интерес для получения из них под действием SO_2Cl_2 арена **3**. В этой связи была осуществлена реакция сульфенилхлорида **2** с SO_2Cl_2 ($\sim 200^\circ\text{C}$, 5 часов). В качестве представителя указанных полисульфанов казалось целесообразным провести реакцию декафтордифенилдисульфана **4** с SO_2Cl_2 в условиях реакции тиола **1** с SO_2Cl_2 ($\sim 200^\circ\text{C}$, 5 часов).

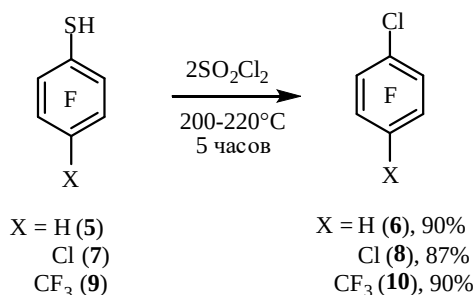
Как оказалось, при нагревании сульфенилхлорида **2** и дисульфана **4** с SO_2Cl_2 также получается соединение **3** с высокими выходами (схема 2).

Схема 2



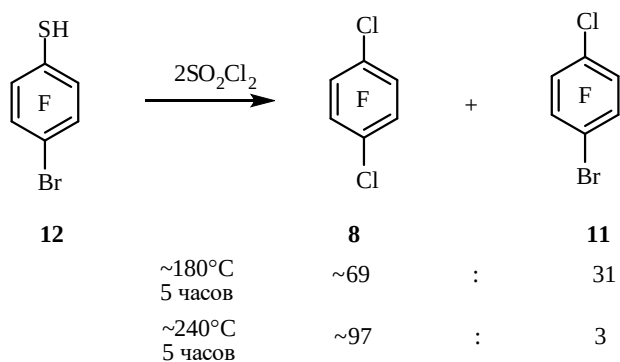
Аналогичный процесс протекает и в случае *пара*-замещенных производных тиола **1**. Так, при нагревании 2,3,5,6-тетрафторбензолтиола **5** с SO_2Cl_2 , был получен 1,2,4,5-тетрафтор-6-хлорбензол **6**, а из 2,3,5,6-тетрафтор-4-хлорбензолтиола **7** - 1,2,4,5-тетрафтор-3,6-дихлорбензол **8**. 4-Трифторметил-2,3,5,6-тетрафторбензолтиол **9** в реакции с SO_2Cl_2 дает с высоким выходом гептафтор-4-хлортолуол **10** (схема 3).

Схема 3



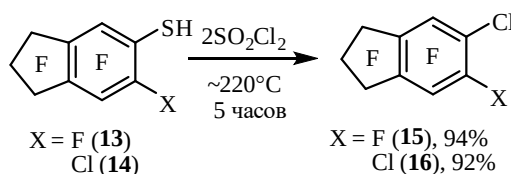
В то же время, попытка получения 1-бром-2,3,5,6-тетрафтор-4-хлорбензола **11** хлорированием 4-бром-2,3,5,6-тетрафторбензолтиола **12** при $\sim 180^\circ\text{C}$ показала, что в этой реакции происходит в значительной степени также и замена атома брома на хлор. При увеличении температуры реакции до $\sim 240^\circ\text{C}$ было получено соединение **8** с небольшой примесью арена **11** (схема 4). Ранее нами было показано, что аналогичный процесс происходил в близких условиях и в реакции тиола **12** с PCl_5 [4].

Схема 4

Соотношение по данным ЯМР ^{19}F

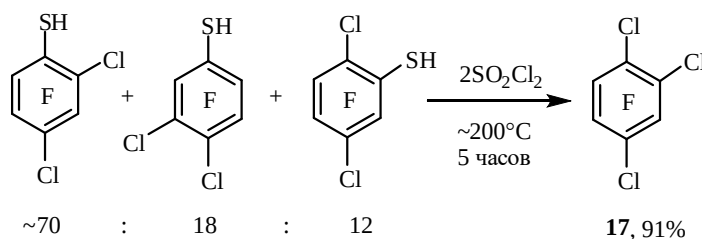
Из 5-нонафториндантиола **13** и октафтор-6-хлориндан-5-тиола **14** были получены наонафтор-5-хлориндан **15** и октафтор-5,6-дихлориндан **16** соответственно (схема 5).

Схема 5



Нагреванием смеси трифтордихлорбензолтиолов с SO_2Cl_2 в ампуле был синтезирован практически индивидуальный 1,2,4-трифтортрихлорбензол **17** (схема 6).

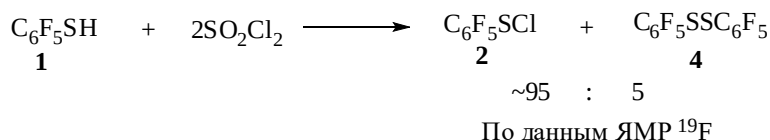
Схема 6

Соотношение по данным ЯМР ^{19}F

Изомерная смесь трифтордихлорбензолтиолов приготовлена из технической смеси *o*-, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_4$ и KSH (выход 90%) [5].

При смешивании при комнатной температуре тиола **1** с SO_2Cl_2 образуется в основном сульфенилхлорид **2**, наряду с небольшим количеством дисульфана **4** (по данным ЯМР ^{19}F , схема 7).

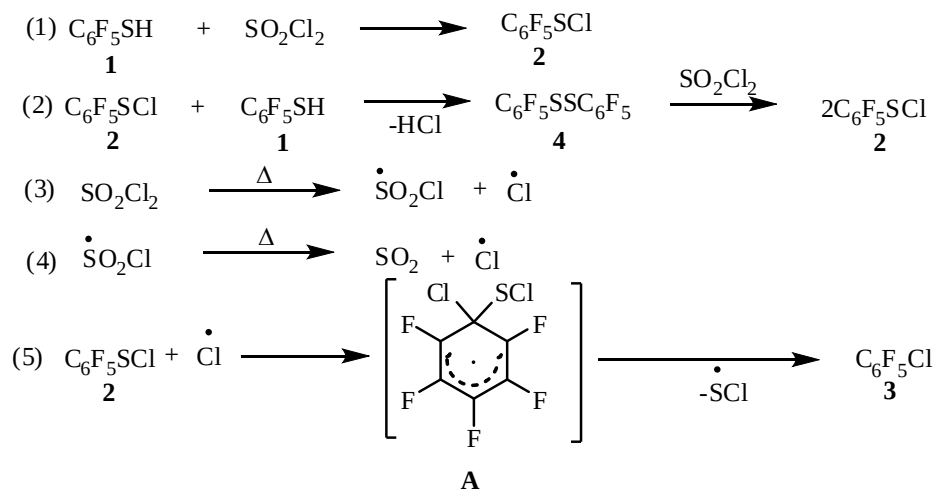
Схема 7



Возможно, что соединение **4** в реакции с SO_2Cl_2 превращается в сульфенилхлорид **2** [6]. Последний под действием атома хлора, образующегося из SO_2Cl_2 [7-9] (уравнение 3 и 4, схема 8) превращается в арен **3**, включая промежуточное образование радикального σ -

комплекса **A** [4]. Вероятно, аналогичным образом происходит реакция тиола **1** с SO_2Cl_2 в проточной системе при $\sim 400^\circ\text{C}$, описанная нами ранее [3].

Схема 8



Экспериментальная часть

Авторы выражают благодарность Химическому сервисному центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

Спектры ЯМР ^{19}F и ^1H записаны на приборе Bruker AV-300 (282.4 МГц для ^{19}F , 300 МГц для ^1H) в CCl_4 с добавкой $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, внутренние стандарты - C_6F_6 и ГМДС (0.04 м.д. от ТМС). Положительные значения химических сдвигов соответствуют смещению сигнала в слабое поле. ГХ анализ проводили на газовом хроматографе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности (ДТП) и насадочными (набивными) колонками длиной 2 м и внутренним диаметром 4 мм (заполнены твердым инертным носителем Chromosorb W-AW-DMCS, пропитанным жидкой неподвижной фазой (диметилполисилоксан ВС-1 либо диметилтрифторпропилполисилоксан СКТФТ-50) в количестве 15% от массы носителя). Расход гелия - 60 мл/мин. Температура испарителя 280°C , начальная температура колонки 50°C - 1 мин, 10 град/мин до 280°C , изотерма при 280°C до выхода всех компонентов пробы, температура ДТП 280°C .

Исходные полифторарентиолы были получены по методу [10].

Образование соединений **2** и **4** и конечных продуктов реакций хлорирования полифторарентиолов подтверждено сравнением химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия спектров ЯМР ^{19}F и ^1H этих соединений с литературными данными [3, 5, 11].

Метод 1. В ампулу помещали полифторарентиол и порциями добавляли SOCl_2 или SO_2Cl_2 . По окончании видимого выделения газа, ампулу запаивали и помещали в металлический кожух, затем нагревали. По окончании реакции ампулу охлаждали, вскрывали, содержимое переносили в колбу под слой воды со льдом (80-100 г) и

перегоняли с паром. Продукт отделяли, сушили CaCl_2 и анализировали методами ГХ, ЯМР ^{19}F и ^1H . Аналогично осуществляли реакции сульфенилхлорида **2** и дисульфана **4** с SO_2Cl_2 . При этом ампулу запаивали сразу после помещения в нее реагентов.

Реакция пентафторбензолтиола **1 с SOCl_2 .** Из 2.77 г (13.84 ммоль) соединения **1** и 3.30 г (27.74 ммоль) SOCl_2 (200-202°C, 24 часа) получили 2.52 г соединения **3** (содержание по данным ГХ - 97.3%), выход 88%.

В таблице 1 даны результаты реакций полифторарентиолов (**1**, **5**, **7**, **9**, **13**, **14**, смеси $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3\text{SH}$, а также соединений **2** и **4** с SO_2Cl_2).

Таблица 1
Получение полифторхлораренов

№ опы-та	Соединение, г (ммоль)	SO_2Cl_2 , г (ммоль)	Молярное соотношение соединения к SO_2Cl_2	Температура, °C	Время, часы	Выход смеси, г	Содержание (выход) продукта по ГХ, %
1	1 , 2.76 (13.79)	4.01 (29.95)	2.17	203-205	5	2.55	3 , 98.3 (90)
2	2 , 3.01 (12.83)	3.76 (21.21)	2.19	200-202	5	2.37	3 , 98.0 (89)
3	4 , 3.05 (7.66)	2.08 (15.53)	2.03	203-205	5	2.67	3 , 91.2 (85)
4	5 , 2.24 (12.30)	3.40 (25.39)	2.06	200-202	5	2.07	6 , 99.0 (90)
5	7 , 3.29 (15.19)	4.21 (31.41)	2.07	203-205	5	2.91	8 , 99.1 (87)
6	9 , 2.39 (9.55)	2.88 (21.51)	2.25	218-220	5	2.17	10 , ~100 (90)
7	13 , 1.98 (6.34)	1.79 (13.37)	2.11	220-222	5	1.89	15 , 99.4 (94)
8	14 , 3.00 (9.13)	2.54 (18.97)	2.08	218-220	5	2.80	16 , 99.3 (92)
9	Смесь $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3\text{SH}$, 3.04 (13.37)	3.87 (28.90)	2.22	203-205	5	2.82	17 , 99.4 (91)

0.15 г (0.75 ммоль) соединения **1** смешали в колбе с 0.21 г (1.57 ммоль) SO_2Cl_2 при комнатной температуре. По окончании видимого выделения газа, полученную смесь растворили в ~2 мл CCl_4 и анализировали с помощью ЯМР ^{19}F . Получили смесь, содержащую соединения **2** и **4** в соотношении ~95 : 5 соответственно (данные ЯМР ^{19}F).

Метод 2. В ампулу помещали соединение **1** и порциями добавляли SOCl_2 или SO_2Cl_2 . По окончании видимого выделения газа, ампулу запаивали и помещали в металлический кожух, затем нагревали. По окончании реакции ампулу охлаждали, вскрывали, содержимое ампулы растворяли в ~2 мл хлористого метилена и анализировали с помощью ЯМР ^{19}F .

Нагреванием 0.12 г (0.60 ммоль) соединения **1** с 0.16 г (1.35 ммоль) SOCl_2 при 202-204°C в течение 5 часов получили содержащую в растворе хлористого метилена смесь соединений **2**, **3**, **4** (данные ЯМР ^{19}F), а также, вероятно, смесь декафтордифенилтрисульфана (δ , м.д.: 13.4 (F-4 и F-4') [12]) и декафтордифенилтетрасульфана (δ , м.д.: 13.5 (F-4 и F-4') [12]). В этих двух полисульфанах химические сдвиги *мета*-атомов фтора находятся в области 2.1÷2.6 м.д. [12], *орто*-атомов фтора -- в области 31÷32 м.д. [12]. Соотношение соединений **2**, **3**, **4** и смеси декафтордифенилтри- и -тетрасульфана составило ~11 : 55 : 10 : 24 соответственно (данные ЯМР ^{19}F).

Аналогично из 0.20 г (1.00 ммоль) тиола **1** и 0.27 г (2.02 ммоль) SO_2Cl_2 нагреванием при 200-202°C в течение 2.5 часов получили соединения **2**, **3**, **4** и смесь декафтордифенилтри- и -тетрасульфана в соотношении ~3 : 79 : 3 : 15 соответственно (данные ЯМР ^{19}F).

Реакции 4-бром-2,3,5,6-тетрафторбензолтиола (12) с SO_2Cl_2 .

Из 0.32 г (1.23 ммоль) соединения **12** и 0.34 г (2.54 ммоль) SO_2Cl_2 (180-182°C, 5 часов) получили смесь, содержащую соединения **8** и **11** в соотношении ~69 : 31 соответственно (данные ЯМР ^{19}F). При увеличении температуры реакции до 238-240°C (5 часов) из 0.27 г (1.03 ммоль) соединения **12** и 0.30 г (2.24 ммоль) SO_2Cl_2 получили смесь, содержащую соединения **8** и **11** в соотношении ~97 : 3 соответственно (данные ЯМР ^{19}F).

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

Список литературы

1. Chambers R.D. Fluorine in Organic Chemistry. Wiley, New York, 1973.
2. Виноградов А.С., Краснов В.И., Платонов В.Е. Цинкорганические реагенты из полифтораренов и цинка: получение и реакции с аллилгалогенидами. Синтез аллилполифтораренов. ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 1. С. 101-107 [Vinogradov A.S., Krasnov V.I., Platonov V.E. Organozinc reagents from polyfluoroarenes: Preparation and reactions with allyl halides. Synthesis of allylpolyfluoroarenes. Russ J. Org. Chem. 2008. V. 44. № 1. P. 95-102].
3. 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., Dvornikova K.V., Nikul'shin P.V. Organofluorine sulfur-containing compounds: V. Joint pyrolysis with chlorine or bromine of polyfluoroarenethioles,

- polyfluorohetarenethioles, and their derivatives. Russ J. Org. Chem. 2005. V. 41. № 11. P. 1647-1653].
4. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е., Получение хлорполифтораренов из полифторарентиолов и PCl_5 . 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 PCl_5 . Russ J. Org. Chem. 2016. V. 52. № 2. P. 200-205].
 5. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. Синтез 1,2-дихлортетрафтор- и 1,2,4-трифтортрихлорбензолов. ЖОрХ. 2012. Т. 48. Вып. 4. С. 538-535 [Nikul'shin P.V., Maksimov A.M., Platonov V.E. Synthesis of 1,2-dichlorotetrafluoro- and 1,2,4-trichlorotrifluorobenzenes. Russ J. Org. Chem. 2012. V. 48. № 4. P. 536-543].
 6. Still I.W.J.; Kutney G.W.; McLean D., Convenient Method for the Conversion of Thiols and Disulfides to the Corresponding Chlorides. J. Org. Chem. 1982. V. 47. № 1. P. 560-561.
 7. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. Структура и механизм реакций. М.: Мир, 1977. С. 207. [Nonhebel D.C., Walton J.C. Free-Radical Chemistry. Structure and Mechanism. Cambridge: At the University Press, 1974].
 8. Poutsma M.L. Methods in Free Radical Chemistry. New York: Marcel Dekker, 1969. V. 1. P. 111-115.
 9. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии М.: Мир. 1975. С. 423.[Mathieu J., Panico R. Mecanismes Reactionnels en Chimie Organique. Paris: Hermann, 1972].
 10. Maksimov A.M., Platonov V.E. Reactions of some polyfluoroaromatic compounds with potassium hydrosulfide. Fluorine Notes. 1999. Vol. 4. http://notes.fluorine1.ru/contents/history/1999/4_1999/letters/index.html.
 11. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. Синтез хлор- и о-дихлорполифтораренов пиролизом полифторарентиолов в присутствии хлора ЖПХ. 2010. Т. 83. Вып. 7. С. 1148-1152. [Nikul'shin P.V., Maksimov A.M., Platonov V.E. Synthesis of chloro- and *ortho*-dichloropolyfluoroarenes by pyrolysis of polyfluoroarenes in the presence of chlorine. Rus. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. № 7. P. 1254-1258].
 12. Peach M. E. Pentafluorophenyl polysulfides. Intern. J. Sulfur Chem. 1973. V. 8. P. 27 – 29; Gmelin Handbook: F: PerFHalOrg.S., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 1986, V. 2. P. 194.