

Поступило в редакцию: Март 2018

УДК 547.1

Реакции перфторалифатических сульфонилгалогенидов с тригалогенидами фосфора

А.А. Тютюнов^{ab}, Л.Ф. Ибрагимова^a, Н.Д. Каграманов^a, С.Р. Стерлин^a, С.М. Игумнов^{ab}

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28

^bЗАО НПО "ПиМ-Инвест", 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28

e-mail: tuytuynov@rambler.ru

Аннотация: Показано, что фторалифатические сульфонилгалогениды под действием тригалогенидов фосфора восстанавливаются с образованием соответствующих дисульфидов, в том числе содержащих такие функциональные группы как фторсульфонильную, карбоксиметильную, а также трифторвинилокси-группу. Интермедиатами реакции являются перфторалкансульфинилгалогениды и перфторалкансульфенгалогениды. Образование последних подтверждает получение аддуктов соответствующих сульфенгалогенидов с олефинами углеводородного ряда.

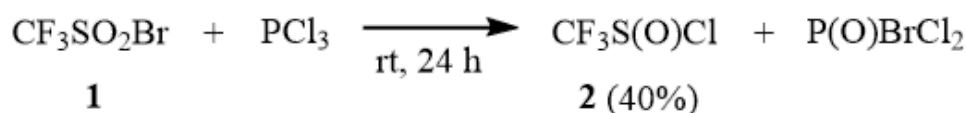
Ключевые слова: трифторметансульфонилбромид, перфторалкансульфонилгалогениды, диперфторалкилдисульфиды, фосфора трихлорид, фосфора трибромид.

Деоксигенирование S-O производных под действием галогенидов фосфора описано в 1871 году Michaelis'ом [1] и позднее исследовано рядом авторов [2-4]. Впоследствии было показано, что эта реакция имеет общий характер и с ее помощью можно осуществлять восстановление алифатических и ароматических сульфонилгалогенидов, сульфи- и сульфокислот, а также их солей до соответствующих дисульфидов [5-9], причем было установлено, что восстановительный потенциал PBr_3 существенно превышает восстановительный потенциал PCl_3 . В свою очередь сульфонилбромиды подвергаются восстановлению намного легче сульфонилхлоридов. В то же время показано, что реакция бензолсульфонилхлорида с PBr_3 при $t > 150^\circ C$ приводит к образованию $PhSO_2Br$ с выходом $> 90\%$, а не продуктов его восстановления [10].

Целью настоящей работы является выяснение особенностей взаимодействия перфторалифатических производных сульфидов и сульфокислот с тригалогенидами фосфора.

Нами найдено, что взаимодействие трифторметансульфонилбромида (**1**) с треххлористым фосфором (мольное соотношение **1** : PCl_3 = 1:1) уже при комнатной температуре приводит к образованию трифторметансульфинилхлорида (**2**), который можно выделить из реакционной смеси с выходом 40% [11].

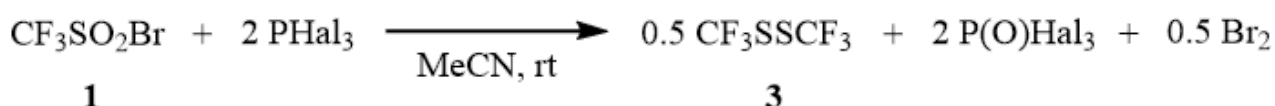
Схема 1



При этом в процессе реакции образуется также P(O)Cl_3 , бром и продукты более глубокого восстановления **1**.

Взаимодействие **1** с двумя эквивалентами PCl_3 при комнатной температуре в присутствии каталитических количеств DMF приводит к образованию дисульфида **3** и брома. Аналогично осуществляется реакция $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Br}$ с PBr_3 . В этом случае реакция не требует катализа DMF, однако в процессе ее образуется обильный осадок P(O)Br_3 (т.пл. 50°C), поэтому ее более удобно осуществлять в среде ацетонитрила, в присутствии которого она ускоряется, и осаждения оксидобромида фосфора не происходит. Причем при соотношении реагентов $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Br} : \text{PBr}_3 = 1:1$ конверсия **1** составляет 50% и наблюдается образование дисульфида **3**, что вероятно связано с нестабильностью первоначально образующегося $\text{CF}_3\text{S(O)Br}$, который, как было показано ранее, легко диспропорционирует на $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Br}$ и CF_3SBr [12], и низкой устойчивостью трифторметансульфенбромида. В случае же соотношения $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Br} : \text{PBr}_3 = 1:2$ весь взятый в реакцию сульфенилбромид **1** восстанавливается до дисульфида **3**.

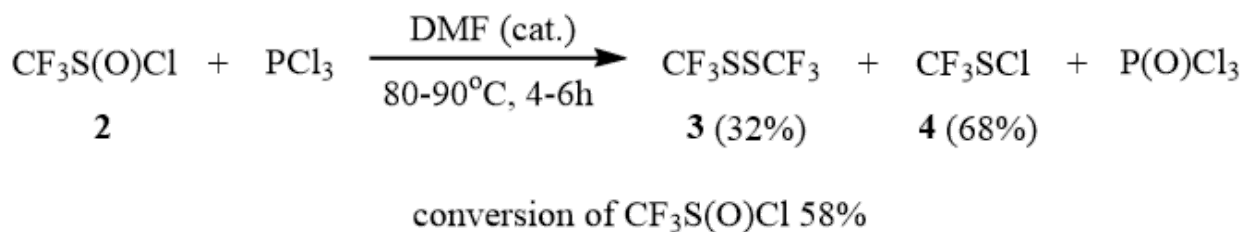
Схема 2



Yield **3**: Hal = Cl (57%), Br (87%)

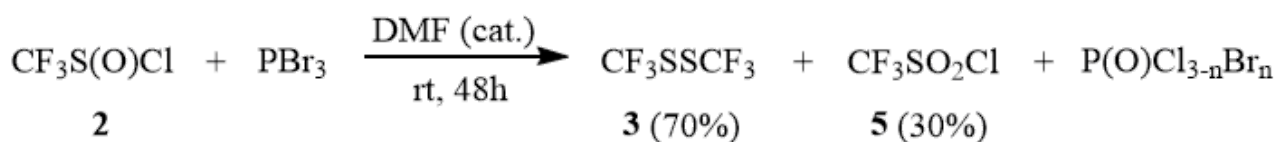
Нами установлено, что трифторметансульфинилхлорид (**2**) не реагирует с PCl_3 даже при нагревании до $90\div 100^\circ\text{C}$. В присутствии каталитических количеств DMF **2** начинает медленно реагировать с PCl_3 уже при комнатной температуре. Однако даже после нагревания реакционной смеси в запаянной ампуле при $90\div 100^\circ\text{C}$ в течение 5-6 часов конверсия **2** составляет только 58%, при этом образуется смесь дисульфида **3** и сульфенхлорида **4**.

Схема 3



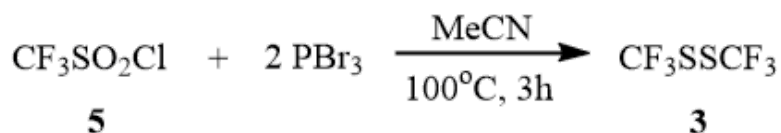
В отличие от **1** сульфенилхлорид **2** с PBr_3 начинает медленно реагировать только при $90 \div 100^\circ\text{C}$. Однако в присутствии каталитических количеств DMF реакция медленно осуществляется уже при комнатной температуре. Причем в ходе реакции помимо основного продукта – дисульфида **3** – в качестве побочного продукта образуется сульфенилхлорид **5**, что скорее всего связано с диспропорционированием промежуточно образующегося трифторметансульфенилбромида. Последующий обмен сульфенильного атома брома на хлор приводит к образованию **5**, который в данных условиях PBr_3 не восстанавливается.

Схема 4



Взаимодействие трифторметансульфенилхлорида (**5**) с PBr_3 в среде ацетонитрила осуществляется при температуре 100°C в запаянной ампуле в течение 3-х часов с образованием дисульфида **3**. С менее реакционноспособным PCl_3 сульфенилхлорид **5** в этих условиях не реагирует.

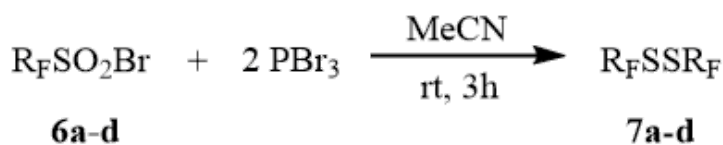
Схема 5



В отличие от трифторметансульфенилбромида (**1**) и хлорида **5** трифторметансульфенилфторид не реагирует с PBr_3 в среде ацетонитрила в запаянной ампуле при 100°C , что, скорее всего, определяется большей прочностью S-F-связи (~ 343 кДж/моль) по сравнению с S-Cl и S-Br-связями (~ 241 и ~ 218 кДж/моль соответственно) [13]. Полученный результат в определенной степени согласуется с сообщением об устойчивости фтористого тионила к действию PCl_3 [14].

Высшие перфторалкансульфенилбромиды при действии PBr_3 в среде ацетонитрила так же гладко превращаются в соответствующие дисульфиды, в том числе и содержащие такие функциональные группы как фторсульфенильную, карбоксиметильную, а также трифторвинилокси-группу.

Схема 6



R_F =

a: $-(\text{CF}_2)_4\text{H}$ (75%)

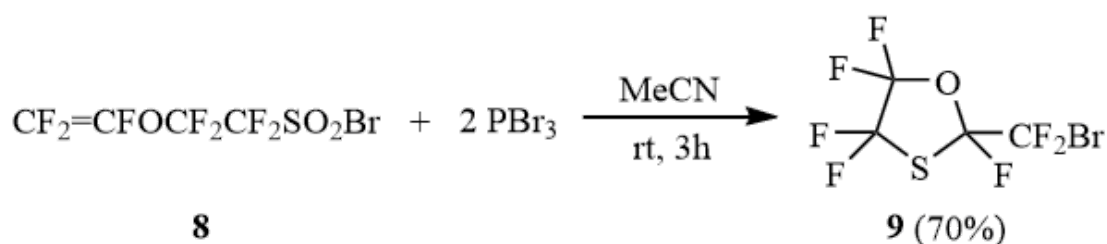
b: $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (77%)

c: $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (70%)

d: $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{Me}$ (70%)

В отличие от **6b** винилокисульфонибромид **8** в ходе реакции с PBr_3 образует циклический оксатиолан **9**, который, вероятно, получается в результате внутримолекулярного присоединения промежуточно образующегося сульфенбромида к трифторвинилокси-группе. Следует отметить, что использование в этой реакции PCl_3 приводит к образованию смеси BrCF_2 -оксатиолана **9** и ClCF_2 -оксатиолана **9'** в соотношении 3:1.

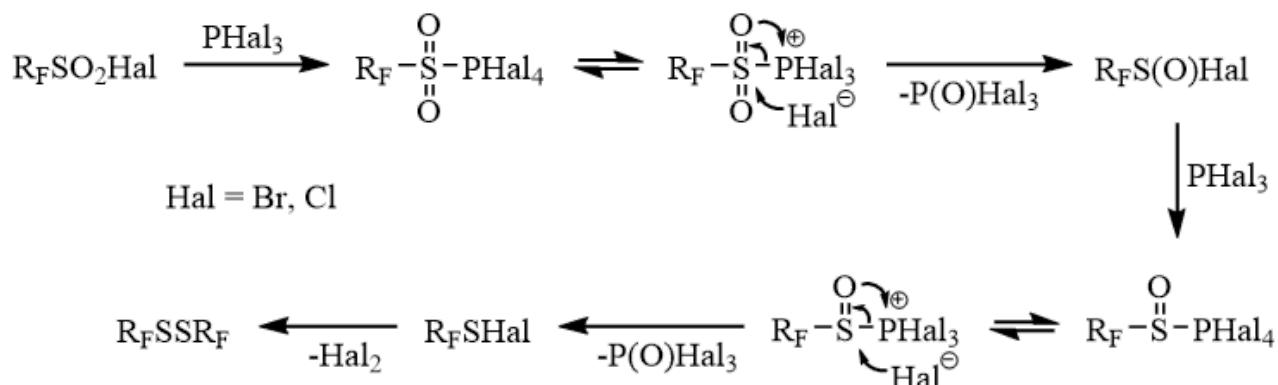
Схема 7



Подобные циклизации, приводящие к пятичленным циклам, вообще типичны для перфторалифатических соединений. В литературе представлены примеры нуклеофильного и свободно-радикального образования перфторированных 1,3-оксатиолан-3,3-диоксидов [15-16], а так же ряд других реакций приводящих к пятичленным циклическим продуктам [17-18].

По всей вероятности восстановление сульфонил- и сульфенилгалогенидов осуществляется поэтапно с участием сульфонил- и сульфенилтетрагалогенфосфоранов в качестве первичных интермедиатов реакции.

Схема 8

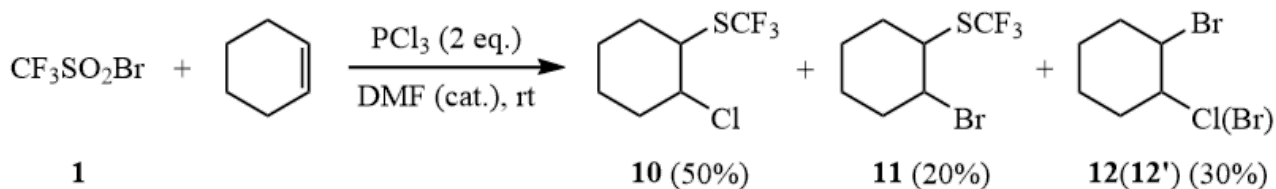


Генерация фторалифатических сульфенгалогенидов при восстановлении фторалкансульфонилгалогенидов тригалогенидами фосфора позволила предположить, что

проведение этой реакции в присутствии непредельных углеводородов может приводить к образованию вицинальных фторалкилтиогалогенидов (электрофильное присоединение CF_3SCl к циклическим и терминальным олефинам описано ранее [19]).

Действительно, реакция **1** с PCl_3 в присутствии циклогексена приводит к образованию β -галогентрифторметилтиоциклогексанов **10-11**, содержащих атомы как хлора, так и брома.

Схема 9



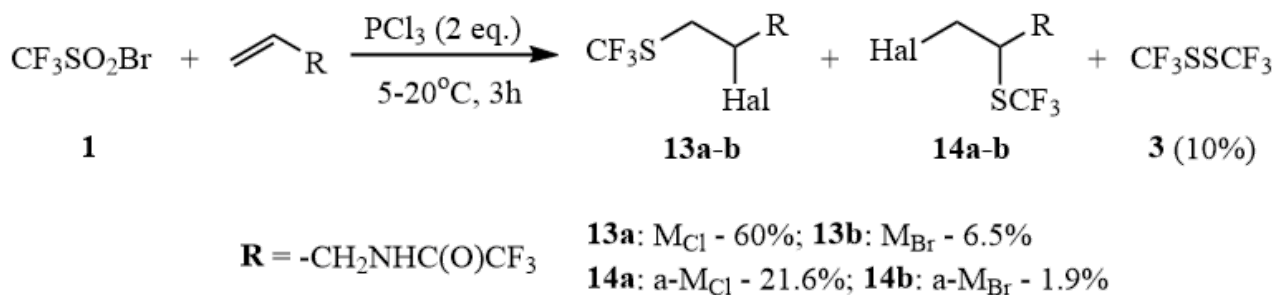
В свою очередь при восстановлении сульфенилбромида **1** PBr_3 в присутствии циклогексена в растворе ацетонитрила образуется смесь продуктов **11** (84%), **12'** (16%).

Аналогично реакция этилциклопент-3-енилкарбоксилата с **1** и PCl_3 приводит к образованию смеси стереоизомеров трифторметилтиохлоридов и бромидов.

С менее активными, чем циклоалкены, терминальными олефинами эта реакция осуществляется с образованием либо главным образом смеси марковниковского (**M**) и анти-марковниковского (**a-M**) продуктов присоединения сульфенгалогенидов к олефину, либо дисульфида **3** и дибромида алкена.

Так, реакция **1** с PCl_3 в присутствии аллилтрифторацетамида приводит к образованию смеси региоизомеров **13-14** и незначительного количества дисульфида **3** и *N*-(2,3-дибромпропил)трифторацетамида.

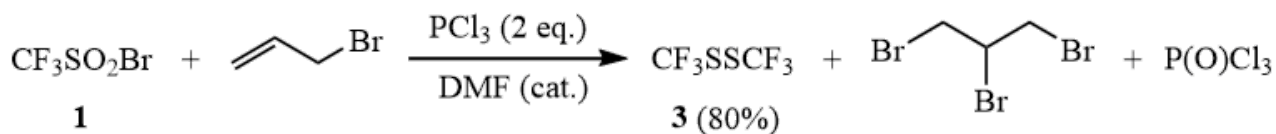
Схема 10



Аналогичная реакция с PBr_3 приводит исключительно к дисульфиду **3** и дибромиду аллилтрифторацетамида, что можно объяснить относительно низкой стабильностью трифторметансульфенбромида.

В свою очередь, проведение реакции $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Br}$ с PCl_3 в присутствии аллилбромида приводит к образованию дисульфида **3** в качестве единственного фторорганического продукта.

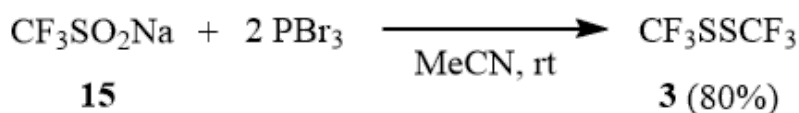
Схема 11



При действии PCl_3 на сульфонилбромид **1** в присутствии аллилацетата и каталитических количеств DMF реализуются оба варианта реакции: наблюдается образование как продуктов сопряженного галогентрифторметилтиилирования аллилацетата в виде смеси региоизомеров, так и дисульфида **3** и 2,3-дибромпропилацетата в соизмеримых количествах (**3** – 28%, M_{Cl} – 42%, $\alpha\text{-M}_{\text{Cl}}$ – 11%, M_{Br} – 12%, $\alpha\text{-M}_{\text{Br}}$ – 7%).

Трифторметансульфинат натрия (**15**) реагирует с PBr_3 с образованием дисульфида **3** (подобно образованию дифенилдисульфида при действии PCl_3 на PhSO_2Na [5]). Скорее всего, восстановлению **15** предшествует образование трифторметансульфинилбромида (см. [20]), превращающегося далее в **3**.

Схема 12



Регистрация продуктов поэтапного восстановления фторалкансульфонилгалогенидов тригалогенидами фосфора – $\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{Hal} \rightarrow \text{R}_\text{F}\text{SOHal} \rightarrow \text{R}_\text{F}\text{SHal} \rightarrow \text{R}_\text{F}\text{SSR}_\text{F}$ – позволяет считать, что цепь превращений, представленная на схеме 8, носит унитарный характер. В этой связи следует отметить, что получение продуктов трифторметилтиилирования электронодонорных гетероароматических соединений при действии на них смеси $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na}$ и PCl_3 можно объяснить не только восстановлением соответствующих трифторметилсульфоксидов [21], но и действием на них промежуточно образующегося трифторметансульфенхлорида **4** (см. [22]).

Таким образом, показано, что восстановление перфторалкансульфонилбромидов тригалогенидами фосфора может использоваться для синтеза фторалифатических дисульфидов, в том числе и функционализированных, и, в ряде случаев, продуктов перфторалкилтиилирования непредельных соединений.

Экспериментальная часть

ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{31}P спектры записаны на спектрометре “Bruker AVANCE-300” при 300, 282 и 121 МГц, соответственно, внешний стандарт CDCl_3 . Химические сдвиги для ^1H спектров приведены относительно остаточного сигнала растворителя (δ 7,26) и даются в м.д. относительно TMS. Химические сдвиги спектров ^{19}F приведены в м.д. относительно CFCl_3 . Слабопольные сдвиги имеют положительное значение. Химические сдвиги ^{31}P спектров приведены относительно 85% H_3PO_4 . Масс-спектры записаны на масс-спектрометре Finnigan Polaris Q (Trace GC ultra). Элементный анализ выполнен в Лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Метод синтеза сульфонилбромидов **1**, **6c-d** и **8** описан ранее [16, 23-24]. Сульфонилбромид **6a** получен аналогично. Сульфонилбромид **6b** получен из соответствующего сульфонилфторида его восстановлением в сульфид натрия под действием Na_2SO_3 с последующим бромированием (выход 60%).

Реакция $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Br}$ с одним эквивалентом PCl_3 .

Смесь 102,76 г (0,482 моль) трифторметансульфонилбромида (**1**) и 66,25 г (0,482 моль) треххлористого фосфора выдерживают в течение 20-24 часов при температуре $20\div 25^\circ\text{C}$, далее нагревают до кипения, отгоняя на колонке Вигре продукты с температурой кипения $25\div 60^\circ\text{C}$ используя для их конденсации холодильник со смесью лед-вода. Получают 62,4 г дистиллята, содержащего по данным ЯМР ^{19}F -спектроскопии 5,8% CF_3SSCF_3 (δ : -47); 5,8% CF_3SCl (δ : -51); 15% $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Br}$ (δ : -78) и 73% $\text{CF}_3\text{S(O)Cl}$ (δ : -79). Анализ кубового остатка методом ЯМР ^{31}P -спектроскопии показывает, что он представляет собой смесь: P(O)BrCl_2 (δ : -29) и P(O)Cl_3 (δ : 2) соотношением 1:1.

К полученному дистилляту при $0\div 5^\circ\text{C}$ добавляют 5 г циклогексена и ректификацией выделяют 30 г (40%) сульфинилхлорида **2**, т.кип. $42\text{--}44^\circ\text{C}$, спектр ЯМР ^{19}F δ : -77 (с, CF_3).

Полученный продукт использовался в дальнейших синтезах без дополнительной очистки.

Восстановление сульфонилбромидов **1**, **6a-d**, **8** трехбромистым фосфором (общая методика).

К смеси 54,14 г (0,2 моль) трехбромистого фосфора и 30 мл ацетонитрила при перемешивании и температуре $5\div 10^\circ\text{C}$ прибавляют по каплям (0,1 моль) сульфонилбромида **1**, **6a-d**, **8**. Смесь перемешивают при $20\div 25^\circ\text{C}$ в течение 3-х часов. Затем реакционную смесь порциями выливают на смесь льда с водой, нижний органический слой отделяют, промывают его несколько раз водой и перегоняют над P_2O_5 . Полученный продукт дополнительно очищают ректификацией.

Гексафтордиметилдисульфид (**3**).

Выход 87%, т.кип. $33\div 34^\circ\text{C}$. ЯМР ^{19}F δ : -48 (с, SCF_3) (перед перегонкой следы Br_2 удаляют промыванием продукта водн. Na_2SO_3).

Дисульфид **3** может быть также получен реакцией сульфонилбромида **1** с PCl_3 , выход 57%.

Ди-4-гидроперфторбутилдисульфид (**7a**).

Выход 75%, т.кип. 189°C . Найдено (%): С, 19,28; Н, 0,44; F, 64,77; S, 13,64. $\text{C}_8\text{H}_2\text{F}_{16}\text{S}_2$. Вычислено (%): С, 20,61; Н, 0,43; F, 65,20; S, 13,75. ЯМР ^1H δ : 5,87 (тт, 1H, $^2J_{\text{HF}} = 52$ Гц, $^3J_{\text{HF}} = 4,8$ Гц, HCF_2); ЯМР ^{19}F δ : -139,1 (д, 4F, $^2J_{\text{FH}} = 52$ Гц, HCF_2), -130,6 (с, 4F, CF_2), -122,4 (с, 4F, CF_2), -91,1 (с, 4F, CF_2S).

Ди(перфтор-3,6-диокса-4-метилоктен-7-ил)дисульфид (**7b**).

Выход 77%, т.кип. $71\div 73^\circ\text{C}/0,5$ Торр. Найдено (%): С, 21,30; F, 62,58; S, 8,04. $\text{C}_{14}\text{F}_{26}\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено (%): С, 21,28; F, 62,51; S, 8,11. ЯМР ^{19}F δ : -147,3 (т, 1F, $^3J_{\text{FF}} = 21$ Гц, CFCF_3), -138,7 (дд, 1F, $^3J_{\text{FF-trans}} = 113$ Гц, $^3J_{\text{FF-cis}} = 68$ Гц, $\text{OCF}=\text{CF}_2$), -125,2 (дд, 1F, $^2J_{\text{FF}} = 85$ Гц, $\text{OCF}=\text{CF}_2\text{-trans}$), -117,6 (дд, 1F, $^2J_{\text{FF}} = 85$ Гц, $\text{OCF}=\text{CF}_2\text{-cis}$), -96,8 (с, 2F, CF_2S), -87,3 (уш.с, 2F, CF_2O), -84,5 (м, 2F, CF_2O), -82,7 (д, 3F, $^3J_{\text{FF}} = 6$ Гц, CF_3).

Ди-(5-фторсульфонилперфтор-3-оксаамил)дисульфид (**7c**).

Выход 70%, т.кип. 54÷55°C/0,3 Торр. Найдено (%): C, 14,29; F, 51,51; S, 19,38. $C_8F_{18}O_6S_4$. Вычислено (%): C, 14,51; F, 51,63; S, 19,36. ЯМР ^{19}F δ : -114 (с, 4F, CF_2SO_2F), -96 (с, 4F, CF_2S), -85,8 + -83,6 (два с, 8F, CF_2OCF_2), 43,9 (с, 2F, SO_2F).

Ди-(7-метоксикарбонилперфтор-3,6-диокса-4,7-диметилгептил)дисульфид (7d).

Смесь стереоизомеров. Выход 70%, т.кип. 112÷122°C/0,3 Торр. Найдено (%): C, 22,75; H, 0,65; F, 56,35; S, 6,59. $C_{18}H_6F_{28}O_8S_2$. Вычислено (%): C, 22,85; H, 0,64; F, 56,21; S, 6,78. ЯМР 1H δ : 3,97 (с, 3H, CH_3); ЯМР ^{19}F δ : -146,5 (дд, 2F, CF_2OCFCF_2O), -133,8 (дд, 2F, $OCFCO_2Me$), -98,5 (уш.с, 4F, CF_2S), -90,6÷-89,5+/-84,3÷-83,2 (м, 4F, $OCFCF_2O$), -87,7 (с, 6F, CF_3), -87,5÷-86,5 (м, 4F, SCF_2CF_2O), -85,2 (с, 6F, CF_3).

2-(Бромдиформетил)-2,4,4,5,5-пентафтор-1,3-оксатиолан (9).

Выход 70% (смесь энантиомеров), т.кип. 94÷95°C. Найдено (%): C, 15,50; Br, 26,10; F, 42,91; S, 10,05. C_4BrF_7OS . Вычислено (%): C, 15,55; Br, 25,86; F, 43,04; S, 10,38. ЯМР ^{19}F δ : -93,4, -87,2 (AB_{KB} , 2F, $^2J_{FF} = 209$ Гц, CF_2S), -92,8, -83,3 (AB_{KB} , 2F, $^2J_{FF} = 131$ Гц, CF_2O), -86,6 (с, 1F, CF), -67,3 (с, 2F, CF_2Br). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 308[M] $^+$, 289[M-F] $^+$, 261[M-COF] $^+$, 229[M-Br] $^+$, 201[M-Br-C-O] $^+$, 179[M-CF $_2$ Br] $^+$ (100%), 129[CF $_2$ Br] $^+$, 119[C $_2$ F $_5$] $^+$, 113[C $_2$ F $_3$ S] $^+$, 100[C $_2$ F $_4$] $^+$, 82[CF $_2$ S] $^+$, 69[CF $_3$] $^+$, 63[CFS] $^+$, 47[COF] $^+$.

2-(Хлордиформетил)-2,4,4,5,5-пентафтор-1,3-оксатиолан (9').

Получен в смеси с бромидом **9** в соотношении **9/9'**=3/1 по реакции **8** с двумя эквивалентами PCl_3 .

Масс-спектр (M/Z, отнесение): 245[M-F] $^+$, 229[M-Cl] $^+$, 217[M-COF] $^+$, 201[M-Cl-C-O] $^+$, 179[M-CF $_2$ Cl] $^+$ (100%), 163[C $_2$ F $_4$ SCF] $^+$, 135[C $_2$ F $_4$ Cl] $^+$, 119[C $_2$ F $_5$] $^+$, 113[C $_2$ F $_3$ S] $^+$, 100[C $_2$ F $_4$] $^+$, 85[CF $_2$ Cl] $^+$, 82[CF $_2$ S] $^+$, 69[CF $_3$] $^+$, 63[CFS] $^+$, 47[COF] $^+$.

Реакция трифторметансульфонилбромида **1 с PCl_3 (2 экв.) в присутствии олефинов (общая методика).**

К смеси 27,5 г (0,2 моль) треххлористого фосфора и (0,1 моль) олефина добавляют 1 каплю диметилформамида и при перемешивании и температуре 5÷10°C прибавляют по каплям 21,3 г (0,1 моль) сульфонилабромида **1**. Смесь выдерживают при 20÷25°C в течение 3-20 час., контролируя реакцию методом ЯМР ^{19}F .

Затем отгоняют в вакууме (10 торр) в охлаждаемую ловушку (-70°C) низкокипящие компоненты смеси и дальнейшей перегонкой кубового остатка в вакууме выделяют смесь продуктов галотрифторметилтилирования олефина, которую анализируют методом ЯМР ^{19}F и хромато-масс-спектрометрии.

Реакция в присутствии циклогексена.

В результате реакции с циклогексеном получена смесь продуктов (ЯМР ^{19}F): 50% **10** (δ : -40,2); 20% **11** (δ : -40,4); 30% **12+12'**.

(β-Хлорциклогексил)трифторметилсульфид (10).

ЯМР ^1H δ : 1,3-1,6 (м, 3H, cyclohexyl), 1,6-1,85 (м, 3H, cyclohexyl), 2,15 (м, 1H, cyclohexyl), 2,35 (м, 1H, cyclohexyl), 3,4 (м, 1H, CHSCF_3), 4,05 (м, 1H, CHCl); ЯМР ^{19}F δ : -40,2 (с, SCF_3). Масс-спектр (M/Z , отнесение): $218[\text{M}]^+$, $199[\text{M-F}]^+$, $183[\text{M-Cl}]^+$, $149[\text{M-CF}_3]^+$, $141[\text{C}_3\text{H}_4\text{SCF}_3]^+$, $128[\text{C}_2\text{H}_3\text{SCF}_3]^+$, $117[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}]^+$, $81[\text{C}_6\text{H}_9]^+(100\%)$, $79[\text{C}_6\text{H}_7]^+$, $77[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, $67[\text{C}_5\text{H}_7]^+$, $59[\text{C}_2\text{H}_3\text{S}]^+$, $53[\text{C}_4\text{H}_5]^+$, $45[\text{CHS}]^+$, $39[\text{C}_3\text{H}_3]^+$.

Аналогично, с использованием 2-х эквивалентов PBr_3 в ацетонитриле, получена смесь продуктов (ЯМР ^{19}F): 84% **11** (δ : -40,4); 16% **12'**.

(β-Бромциклогексил)трифторметилсульфид (11).

Масс-спектр (M/Z , отнесение): $262[\text{M}]^+$, $183[\text{M-Br}]^+$, $161[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}]^+$, $141[\text{C}_3\text{H}_4\text{SCF}_3]^+$, $128[\text{C}_2\text{H}_3\text{SCF}_3]^+$, $81[\text{C}_6\text{H}_9]^+(100\%)$, $79[\text{C}_6\text{H}_7]^+$, $77[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, $67[\text{C}_5\text{H}_7]^+$, $59[\text{C}_2\text{H}_3\text{S}]^+$, $53[\text{C}_4\text{H}_5]^+$, $45[\text{CHS}]^+$, $39[\text{C}_3\text{H}_3]^+$.

Реакция в присутствии аллилтрифторацетамида.

В этом случае реакция не требует катализа DMF. Получена смесь продуктов (ЯМР ^{19}F): 10% CF_3SSCF_3 (δ : -47); 60% M_{Cl} **13a** (δ : -40,93); 21,6% $\alpha\text{-M}_{\text{Cl}}$ **14a** (δ : -42,34); 6,5% M_{Br} **13b** (δ : -40,84); 1,9% $\alpha\text{-M}_{\text{Br}}$ **14b** (δ : -42,27).

N-(3-трифторметилтио-2-хлорпропил)трифторацетамид (13a).

Масс-спектр (M/Z , отнесение): $290[\text{M+H}]^+$, $270[\text{M-F}]^+$, $254[\text{M-Cl}]^+$, $234[\text{M-Cl-HF}]^+$, $188[\text{M-CF}_3\text{S}]^+$, $184[\text{M-HCl-CF}_3]^+$, $177[\text{M-NHCOCF}_3]^+$, $168[\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_3\text{NS}]^+$, $152[\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_3\text{NO}]^+(100\%)$, $128[\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{S}]^+$, $126[\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{NO}]^+$, $115[\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{S}]^+$, $78[\text{COCF}_2]^+$, $69[\text{CF}_3]^+$, $59[\text{COCF}]^+$, $45[\text{CHS}]^+$, $39[\text{C}_3\text{H}_3]^+$.

N-(3-хлор-2-трифторметилтиопропил)трифторацетамид (14a).

Масс-спектр (M/Z , отнесение): $290[\text{M+H}]^+$, $270[\text{M-F}]^+$, $254[\text{M-Cl}]^+$, $200[\text{M-HF-CF}_3]^+$, $188[\text{M-CF}_3\text{S}]^+$, $184[\text{M-HCl-CF}_3]^+$, $168[\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_3\text{NS}]^+$, $152[\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_3\text{NO}]^+(100\%)$, $141[\text{M-HCl-NHCOCF}_3]^+$, $126[\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{NO}]^+$, $115[\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{S}]^+$, $78[\text{COCF}_2]^+$, $69[\text{CF}_3]^+$, $45[\text{CHS}]^+$, $39[\text{C}_3\text{H}_3]^+$.

N-(3-трифторметилтио-2-бромпропил)трифторацетамид (13b).

Масс-спектр (M/Z , отнесение): $334[\text{M+H}]^+$, $314[\text{M-F}]^+$, $254[\text{M-Br}]^+$, $234[\text{M-Br-HF}]^+$, $221[\text{M-NHCOCF}_3]^+$, $184[\text{M-HBr-CF}_3]^+$, $168[\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_3\text{NS}]^+(100\%)$, $152[\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_3\text{NO}]^+$, $141[\text{M-HBr-NHCOCF}_3]^+$, $128[\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{S}]^+$, $126[\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{NO}]^+$, $115[\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{S}]^+$, $78[\text{COCF}_2]^+$, $69[\text{CF}_3]^+$, $59[\text{COCF}]^+$, $45[\text{CHS}]^+$, $39[\text{C}_3\text{H}_3]^+$.

N-(3-бром-2-трифторметилтиопропил)трифторацетамид (14b).

Масс-спектр (M/Z , отнесение): $334[\text{M+H}]^+$, $314[\text{M-F}]^+$, $254[\text{M-Br}]^+$, $234[\text{M-Br-HF}]^+$, $221[\text{M-NHCOCF}_3]^+$, $184[\text{M-HBr-CF}_3]^+$, $168[\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_3\text{NS}]^+$, $152[\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_3\text{NO}]^+(100\%)$, $141[\text{M-HBr-NHCOCF}_3]^+$,

$128[\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{S}]^+$, $126[\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{NO}]^+$, $115[\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{S}]^+$, $78[\text{COCF}_2]^+$, $69[\text{CF}_3]^+$, $59[\text{COCF}]^+$, $45[\text{CHS}]^+$, $39[\text{C}_3\text{H}_3]^+$.

Реакция в присутствии аллилацетата.

В результате реакции с аллилацетатом получена смесь продуктов (ЯМР ^{19}F): 28% CF_3SSCF_3 (δ : -47); 42% M_{Cl} (δ : -41,05); 11% $\alpha\text{-M}_{\text{Cl}}$ (δ : -42,3); 12% M_{Br} (δ : -40,98); 7% $\alpha\text{-M}_{\text{Br}}$ (δ : -42,22).

Реакция $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Br}$ с двумя эквивалентами PCl_3 в присутствии аллилбромид.

К смеси 27,4 г (0,2 моль) треххлористого фосфора и 6,05 г (0,05 моль) аллилбромид добавляют 1 каплю диметилформамида и при перемешивании и температуре $10\div 15^\circ\text{C}$ прибавляют по каплям 21,3 г (0,1 моль) трифторметансульфонилбромида (**1**). Смесь выдерживают при $20\div 25^\circ\text{C}$ в течение 3 часов и перегонкой на колонке Вигре выделяют 8 г (80%) CF_3SSCF_3 (**3**).

Реакция $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na}$ с двумя эквивалентами PBr_3 в ацетонитриле.

К суспензии 10 г (64 ммоль) трифторметансульфината натрия (**15**) в 10 мл ацетонитрила добавляют по каплям при перемешивании и температуре $5\div 10^\circ\text{C}$ 34,65 г (0,128 моль) трехбромистого фосфора. Смесь перемешивают при $20\div 25^\circ\text{C}$ в течение 3 часов и оставляют на ночь, далее нагревают до кипения, отгоняя продукты с температурой кипения до 80°C , используя для их конденсации холодильник со смесью лед-вода. Полученный дистиллят промывают ледяной 5% соляной кислотой и перегонкой над P_2O_5 получают 5,2 г (80%) CF_3SSCF_3 (**3**).

Литература

1. Michaelis, *Bull.Soc.Chim.*, **1871**, 15, 185.
2. H.B. North, J.C. Thomson, *JACS*, **1918**, 40, 774-777.
3. E. Krumbiegel, Pat. DE415312C (**1925**).
4. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry V.1, 2nd Ed., G. Brauer, Acad. Press Inc., N.Y., London, Trans. from the Germ., **1963**, p. 387.
5. R. Otto, A. Rossing, *Ber.*, **1891**, 24, 3874-3883.
6. A.H. Kohlhasse, *JACS*, **1932**, 54, 2441-2448.
7. W.H. Hunter, B.E. Sorenson, *JACS*, **1932**, 54, 3364-3367.
8. W.H. Hunter, B.E. Sorenson, *JACS*, **1932**, 54, 3368-3374.
9. A.H. Kohlhasse, *JACS*, **1933**, 55, 1291-1292.
10. L.I. Zakharkin, G.G. Zhigareva, *Zh.Org.Khim.*, **1973**, 9, 891-895.
11. A.A. Tyutyunov, L.F. Ibragimova, N.D. Kagramanov, S.R. Sterlin, S.M. Igumnov, XI All-Russian Conference "FLUORINE CHEMISTRY" (devoted to the 110th anniversary of academician I.L. Knunyants), June 26-30, **2016**, Moscow Russia, O-43.
12. C.T. Ratcliffe, J.M. Shreeve, *JACS*, **1968**, 90, 5403-5408.
13. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies, Yu-Ran Luo, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, **2007**.
14. T. Mahmood, J.M. Shreeve, *Inorg.Chem.*, **1985**, 24, 1395-1398.
15. P.R. Resnick, US Pat. №3,560,568 (**1971**).
16. A.A. Tyutyunov, L.F. Ibragimova, N.D. Kagramanov, N.I. Delyagina, V.F. Cherstkov, S.R. Sterlin, S.M. Igumnov, *Fluorine notes*, **2015**, 5(102).

17. S.D. Chepik, V.F. Cherstkov, S.R. Sterlin, L.S. German, *Bull.Acad.Sci. USSR, div.chem.sci.*, **1990**, 39, 1992-1992.
18. S.D. Chepik, V.F. Cherstkov, E.I. Mysov, A.F. Aerov, M.V. Galakhov, S.R. Sterlin, L.S. German, *Bull.Acad.Sci. USSR, div.chem.sci.*, **1991**, 40, 2285-2291.
19. A. Haas, M. Lieb, Y. Zhang, *JFC*, **1985**, 30, 203-210.
20. H.W. Roesky, S. Tutkunkardes, *Chem.Ber.*, **1974**, 107, 508-517.
21. X. Zhao, A. Wei, B. Yang, T. Li, Q. Li, D. Qiu, K. Lu, *JOC*, **2017**, 82, 9175-9181.
22. D.-W. Sun, X. Jiang, M. Jiang, Y. Lin, J.-T. Liu, *Eur. JOC*, **2017**, 24, 3505-3511.
23. W.-Y. Huang, L. Lu, *Chin.J.Chem.*, **1992**, 10, 268-273.
24. A.A. Tyutyunov, L.F. Ibragimova, N.D. Kagramanov, S.R. Sterlin, S.M. Igumnov, *Fluorine notes*, **2016**, 6(109).

Статья рекомендована к публикации членом редколлегии д.х.н. С.Р. Стерлиным