

УДК 547.1

СИНТЕЗ МЕТИЛПЕРФТОРАЛКИЛ- И 1,1-ДИХЛОРПЕРФТОРАЛКИЛСУЛЬФИДОВ

А.А. Тютюнов^{ab}, С.Р. Стерлин^a, С.М. Игумнов^{ab}

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

*^bАО НПО "ПуМ-Инвест", 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28
e-mail: tuytuynov@rambler.ru*

Аннотация: Показано, что декарбоксилирование солей перфторалкилкарбоновых кислот в присутствии метилроданида в ДМФ приводит к образованию метилперфторалкилсульфидов с выходами 60-70%. Под действием хлорсульфоновой кислоты в среде $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ они превращаются в метил-1,1-дихлорперфторалкилсульфиды с выходами 60-65%.

Ключевые слова: метилперфторалкилсульфиды, хлорсульфоновая кислота, 1,1-дихлорперфторалкилсульфиды.

Известно, что *α,ω*-бис(метилтио)перфторалканы ($\text{C}_4\text{-C}_{10}$) гидролизуются 98% серной кислотой до соответствующих перфторированных карбоновых кислот при температурах $150\div 180^\circ\text{C}$ [1]. В тоже время показано, что гидролиз H_2SO_4 (конц.) метилхлорфторэтилсульфидов осуществляется в мягких условиях при комнатной температуре или нагреве в течение 10 минут [2]. В свою очередь при действии более сильной хлорсульфоновой кислоты на метил-*α*-хлор- или -*α*-бромперфторалкилсульфиды в растворе CH_2Cl_2 уже при 0°C наблюдается как гидролиз до метилтиоэфиров, так и расщепление с образованием тиоацилгалогенидов [3]. Между тем под действием кислот Льюиса (AlCl_3 , SbF_5) полифторалкилсульфиды расщепляются с образованием сложной неидентифицируемой смеси продуктов либо (TiF_4 , TiCl_4) тиоацилгалогенидов [3-4].

Различие в легкости гидролиза между низшими и высшими метилперфторалкилсульфидами под действием H_2SO_4 (конц.) вероятно связано с их разной растворимостью. Так, $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{SCH}_3$ в присутствии H_2SO_4 (конц.) при 100°C в течение 2 часов нацело гидролизует. Однако $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{SCH}_3$ в аналогичных условиях практически не реагирует, а при добавлении к данной смеси в качестве растворителя трифторуксусной кислоты, гидролиз завершается уже при 80°C за несколько часов.

Таким образом, на практике алкилперфторалкилсульфиды, как и их кислородные аналоги, могут использоваться для синтеза различных производных перфторированных

карбоновых кислот, и выбор в пользу простых эфиров или тиоэфиров зависит от доступности последних.

С целью синтеза метилового эфира перфторвинилоксиуксусной кислоты – $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, который является востребованным полупродуктом для получения фторсодержащих мономеров, по модифицированному методу [5] нами получен ранее не описанный метилперфторвинилоксиэтилсульфид (**2a**) (Схема 1). В ходе изучения возможности гидролиза сульфида **2a** до перфторвинилоксиуксусной кислоты показано, что вследствие высокой реакционной способности $\text{CF}_2=\text{CFO}$ -группы провести селективно гидролиз CF_2S -группы действием H_2SO_4 (конц.) или HSO_3Cl в среде гексана или хлористого метилена, а также в присутствии ряда кислот Льюиса: SbCl_5 , AlCl_3 , BBr_3 , $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ не удается.

В процессе этих исследований обнаружено, что при взаимодействии сульфида **2a** с хлорсульфоновой кислотой в растворе трифторуксусной кислоты происходит замещение атомов фтора в α -положении к атому серы на хлор с образованием дихлорида **3a** и фторсульфоновой кислоты (Схема 1). При проведении данной реакции с недостатком (1,25 экв.) HSO_3Cl удается минимизировать параллельно протекающие реакции по $\text{CF}_2=\text{CFO}$ -группе и выделить дихлорид **3a** с выходом ~40% (с учетом конверсии **2a**).

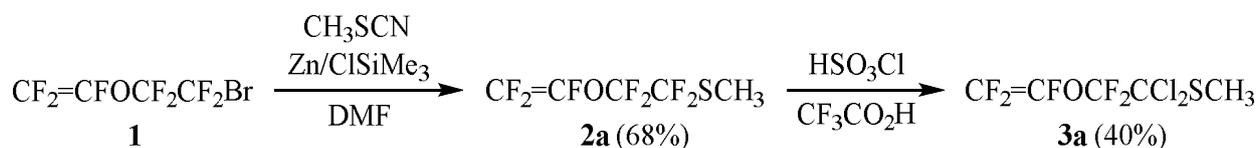


Схема 1.

Поскольку подобного превращения CF_2S -группы в CCl_2S -группу в перфторалкилсульфидах под действием хлорсульфоновой кислоты ранее описано не было, мы исследовали применимость данной реакции для синтеза различных 1,1-дихлорперфторалкилсульфидов.

Одним из наиболее простых и доступных методов синтеза перфторалкилсульфидов является разработанный ранее подход, который заключается в декарбоксилировании солей перфторкарбоновых кислот в присутствии дисульфидов или роданидов [6-9]. Нами исследована возможность использования для этой цели доступного метилроданида (т.кип. $130\div 131^\circ\text{C}$), температура кипения которого позволяет осуществлять данную реакцию в открытой системе. Оказалось, что при декарбоксилировании $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Na}$ или $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2\text{Na}$ в присутствии CH_3SCN соответствующие сульфиды **2b-c** образуются с выходами ~10-20%. В свою очередь при декарбоксилировании солей высших перфторалкилкарбоновых кислот в DMF метилперфторалкилсульфиды **2d-h** образуются с выходами 60-70% (Схема 2, Таблица 1).

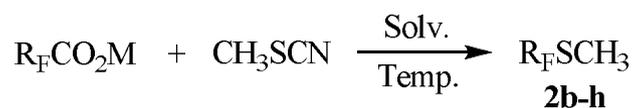


Схема 2.

Таблица 1. Синтез метил перфторалкил сульфидов **2b-h**.

№ п/п	$\text{R}_F\text{CO}_2\text{M}$	Solv.	Temp., °C	Выход R_FSCH_3 (2b-h), %
1	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Na}$	DMF	140÷160	5 (2b)
2	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Na}$	Сульфолан	150÷180	10 (2b)
3	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Na}$	DMF+FeCl ₂ (30%)	140÷160	6 (2b)
4	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2\text{Na}$	DMF	140÷150	20 (2c)
5	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{Na}$	Сульфолан	150÷160	54 (2d)
6	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{K}$	Сульфолан	150÷160	55 (2d)
7	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{K}$	Диглим	150÷160	50 (2d)
8	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{K}$	Тетраглим	150÷160	56 (2d)
9	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{K}$	DMF	140÷150	69 (2d)
10	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{Na}$	DMF	140÷150	70 (2d)
11	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{K}$	PhCN	160÷170	47 (2d)
12	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{Na}$	NMP	140÷150	58 (2d)
13	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{Na}$	DMF+CuCl(5%)	140÷150	46 (2d)
14	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{Na}$	DMSO	140÷150	62 (2d)
15	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{K}$	DMA	140÷150	65 (2d)
16	$n\text{-C}_5\text{F}_{11}\text{CO}_2\text{Na}$	DMF	140÷150	70 (2e)
17	$\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CO}_2\text{Na}$	DMF	140÷150	63 (2f)
18	$\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CO}_2\text{Na}$	DMF	140÷150	60 (2g)
19	$n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CO}_2\text{Na}$	DMF	140÷150	65 (2h)

Взаимодействие полученных данным способом сульфидов **2b-g** с хлорсульфоновой кислотой в среде трифторуксусной кислоты осуществляется аналогично вышеописанному с образованием метил 1,1-дихлорперфторалкил сульфидов **3b-f** (Схема 3).

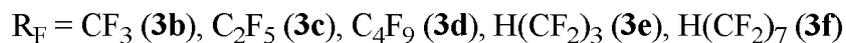
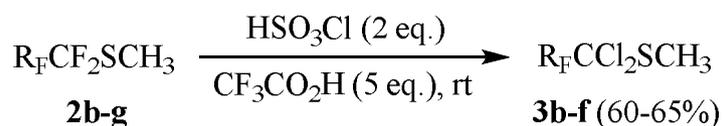


Схема 3.

Традиционная трактовка механизма обмена галогенов в α -галогенсульфидах под действием галогеноводородов предполагает промежуточное образование сульфониевых солей, образующихся в результате протонирования атома серы [10-11].

Полигалогенированные сульфиды также способны вступать в реакцию обмена галогенов под действием галогеноводородов [12-13]. Однако в этом случае более вероятно, что протонируется не атом серы, электронодонорные свойства которого снижаются под действием электроноакцепторных заместителей, а атом галогена, что позволяет рассматривать такой обмен как нуклеофильное замещение с электрофильным содействием.

Все выше сказанное в равной степени относится и к взаимодействию метилперфторалкилсульфидов с $\text{HSO}_3\text{Cl}/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$. Атомы фтора в α -положении к атому серы обладают определенной анионоидной подвижностью и протонируются с образованием HF , который быстро реагирует с хлорсульфоновою кислотой, давая фторсульфовую кислоту и HCl – источник хлорид-аниона, участвующего в кислотном катализируемом замещении атомов фтора.

Очевидно, что ключевым фактором в реакциях обмена α -атомов фтора во фторалифатических сульфидах является их анионоидная подвижность. Особенно ярко это проявляется в реакционной способности диперфторалкилдисульфидов, дифторметиленовые группы которых, прилежащие к дисульфидному фрагменту с легкостью гидролизуются в водном ТГФ или ряде других растворителей. В данном случае гидролиз осуществляется вероятней всего через промежуточное образование соответствующих диацилдисульфидов, которые далее под действием воды распадаются до карбоновой кислоты и серы [14].

Таким образом, в результате исследований разработан простой метод синтеза высших метилперфторалкилсульфидов, показано, что они взаимодействуют с HSO_3Cl в среде трифторуксусной кислоты с образованием метил-1,1-дихлорперфторалкил-сульфидов и продемонстрирована легкость гидролиза диперфторалкилдисульфидов до соответствующих карбоновых кислот.

Экспериментальная часть

ЯМР ^1H и ^{19}F спектры записаны на спектрометре "Bruker AVANCE-300" при 300 и 282 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 ТМС. Химические сдвиги спектров ^{19}F приведены в м.д. относительно CFCl_3 . Слабополярные сдвиги имеют положительное значение. Масс-спектры записаны на масс-спектрометре Finnigan Polaris Q (Trace GC ultra). Элементный анализ выполнен в лаборатории микроанализа ИХЭОС РАН.

Метилперфтор-2-винилоксиэтилсульфид (2a).

В двухлитровую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, выход которого соединен со склянкой Тищенко с H_2SO_4 (конц.) наливают 600 мл DMF и при перемешивании присыпают 112 г (1,7 моль) цинковой пыли, и прибавляют 9 г триметилхлорсилана. Смесь перемешивают в течение 10-15 минут. Затем при интенсивном перемешивании прибавляют смесь 338 г (1,22 моль) перфторбромэтилвинилового эфира (**1**), 107 г (1,46 моль) CH_3SCN , 6 г хлортриметилсилана в 100 мл DMF с такой скоростью чтобы температура в колбе была $25\div 30^\circ\text{C}$, температуру контролируют баней с холодной водой и скоростью прибавления. Далее смесь перемешивают в течение 3 часов при $25\div 30^\circ\text{C}$, в вакууме (10 Торр) отгоняют продукт в охлаждаемый ($-40\div -30^\circ\text{C}$) приемник, отгонку осуществляют до температуры кипения дистиллята $40\div 45^\circ\text{C}$. Полученный дистиллят промывают равным объемом 5% соляной кислоты, перегоняют в вакууме 10 Торр из равного объема H_2SO_4 (конц.) и ректифицируют.

Получают 210 г **2a** (выход 68%), чистота 99%, т. кип. 101°C .

Найдено, %: С, 24,44; Н, 1,49; F, 54,10; S, 13,10. $\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_7\text{OS}$.

Вычислено, %: С, 24,60; Н, 1,24; F, 54,48; S, 13,13.

ЯМР ^1H , δ : 2,6 (с, CH_3);

ЯМР ^{19}F , δ : -137,6 (дд, 1F, $^3J_{\text{FF-trans}} = 112$ Гц, $^3J_{\text{FF-cis}} = 68$ Гц, OCF), -125,6 (дд, 1F, $^2J_{\text{FF}} = 90$ Гц, =CF-trans), -118,1 (дд, 1F, $^2J_{\text{FF}} = 90$ Гц, =CF-cis), -97,2 (с, 2F, SCF_2), -89,5 (с, 2F, OCF_2).

Метил-1,1-дихлорперфтор-2-винилоксиэтилсульфид (3a).

В трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную магнитной мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, соединенным со склянкой Тищенко с H_2SO_4 (конц.), вносят 60 г (0,24 моль) сульфида **2a** и 140 г трифторуксусной кислоты. Далее при перемешивании и температуре 10°C добавляют по каплям 35 г (0,3 моль) хлорсульфоновой кислоты. Смесь перемешивают в течение нескольких часов и оставляют

стоять в течение суток при $15\div 20^{\circ}\text{C}$. Затем реакционную смесь аккуратно выливают на лед, нижний слой отделяют, промывают водой, смешивают с равным объемом 25% водного аммиака и перемешивают в течение 10-15 минут, отделяют и перегоняют в вакууме 10 Торр над P_2O_5 . Полученный дистиллят ректифицируют, разделяя исходный сульфид **2a** и дихлорсульфид **3a**.

Получают 21 г **3a** (выход $\sim 40\%$ с учетом конверсии **2a**), с примесью 7% $\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CCl}_2\text{SCH}_3$, т.кип. $161,5^{\circ}\text{C}$.

ЯМР ^1H , δ : 2,4 (с, CH_3);

ЯМР ^{19}F , d : -136,9 (дд, 1F, $^3J_{\text{FF-trans}} = 112$ Гц, $^3J_{\text{FF-cis}} = 68$ Гц, OCF), -124,8 (дд, 1F, $^2J_{\text{FF}} = 90$ Гц, =CF-trans), -117,2 (дд, 1F, $^2J_{\text{FF}} = 90$ Гц, =CF-cis), -81,7 (с, 2F, OCF₂).

Декарбоксилирование $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Na}$ в присутствии CH_3SCN в DMF.

Смесь 51,85 г (0,38 моль) трифторацетата натрия и 30,1 г (0,41 моль) метилроданида в 140 мл DMF нагревают при перемешивании в течение 2 часов, постепенно повышая температуру реакционной смеси от 140 до 170°C с одновременной отгонкой продуктов реакции, температура кипения которых повышается до $\sim 80^{\circ}\text{C}$. В результате получено 13,75 г смеси, в которой по данным ЯМР ^1H , ^{19}F и хром-масс основными фторорганическими продуктами являются CF_3SCH_3 (d : -45) и $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Me}$ (d : -76) в мольном соотношении 1:3. Выход CF_3SCH_3 не превышает 10%.

Декарбоксилирование $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{M}$ в присутствии CH_3SCN в различных растворителях (Таблица 1).

Смесь (0,08 моль) соли перфтормасляной кислоты и 6,4 г (0,088 моль) метилроданида в 50 мл растворителя нагревают при перемешивании на масляной бане с одновременной отгонкой продуктов в приемник (-78°C) в течение 2 часов. Полученный дистиллят взвешивают и анализируют методами ЯМР ^1H , ^{19}F и ГЖХ.

Общий метод синтеза метилперфторалкилсульфидов 2c-h.

Смесь натриевой соли перфторалкилкарбоновой кислоты (0,33 моль) и 30 г (0,41 моль) метилроданида в 200 мл сухого DMF нагревают при перемешивании на масляной бане до температуры $140\div 150^{\circ}\text{C}$ с одновременной отгонкой продуктов реакции в приемник (-78°C), снабженный сухоледным холодильником, выход которого соединен со склянкой Тищенко с H_2SO_4 (конц.). Нагревание осуществляют до прекращения газовой выделению в течение ~ 2 часов.

В случае высококипящих сульфидов по окончании реакции продукт вместе с DMF отгоняют в вакууме 10 Торр.

Полученный дистиллят промывают разбавленной соляной кислотой, смешивают при охлаждении с половинным количеством H_2SO_4 (конц.) и продукт отгоняют в вакууме 10 торр в охлаждаемый ($-78^\circ C$) приемник. Полученный продукт дополнительно ректифицируют. Выход **2c** ~20%; **2d-h** 60-65%.

Метилперфторэтилсульфид (2c). Т. кип. $37\div 38^\circ C$ (лит. $36,5^\circ C$ [2]).

ЯМР 1H , δ : 2,6 (с, CH_3);

ЯМР ^{19}F , d: -97,8 (с, 2F, SCF_2), -85,9 (с, 3F, CF_3).

Метилперфтор-н-пропилсульфид (2d). После ректификации получается продукт чистотой 95% с примесью метил перфтор-изо-пропил сульфида. Т. кип. $64\div 65^\circ C$ (лит. $61^\circ C$ [15]).

ЯМР 1H , δ : 2,6 (с, CH_3);

ЯМР ^{19}F , d: -126,5 (с, 2F, CF_2), -93,8 (m, 2F, SCF_2), -82,8 (с, 3F, CF_3).

Метилперфтор-н-пентилсульфид (2e). Т. кип. $111\div 111,5^\circ C$.

ЯМР 1H , δ : 2,4 (с, CH_3);

ЯМР ^{19}F , d: -128,4+-124,3+-122,2 (с, 2F+2F+2F, $(CF_2)_3$), -93,1 (m, 2F, SCF_2), -83,6 (m, 3F, CF_3).

Метил-4Н-перфтор-н-бутилсульфид (2f). Т. кип. $116\div 117^\circ C$.

ЯМР 1H , δ : 2,5 (с, 3H, CH_3), 6,1 (тт, 1H, $^2J_{HF} = 51$ Гц, $^3J_{HF} = 4,8$ Гц, HCF_2);

ЯМР ^{19}F , d: -139,9 (д, 2F, $^2J_{HF} = 51$ Гц, HCF_2), -131,8+-123,9 (с, 2F+2F, $(CF_2)_2$), -92,8 (с, 2F, SCF_2).

Метил-8Н-перфтор-н-октилсульфид (2g). Т. кип. $74\div 74,5^\circ C/10$ Торр.

Найдено, %: С, 24,12; Н, 1,13; F, 67,73; S, 7,00. $C_9H_4F_{16}S$.

Вычислено, %: С, 24,12; Н, 0,90; F, 67,83; S, 7,15.

ЯМР 1H , δ : 2,3 (с, 3H, CH_3), 5,9 (тт, 1H, $^2J_{HF} = 51$ Гц, $^3J_{HF} = 4,8$ Гц, HCF_2);

ЯМР ^{19}F , d: -139,9 (д, 2F, $^2J_{HF} = 51$ Гц, HCF_2), -132,1+-125,5+-123,9+-123,3+-122,0 (с, 2F+2F+4F+2F+2F, $(CF_2)_6$), -93,1 (m, 2F, SCF_2).

Метилперфтор-н-гексилсульфид (2h). Т. кип. $133\div 134^\circ C$ (лит. $131\div 132^\circ C$ [16]).

ЯМР 1H , δ : 2,4 (с, CH_3);

ЯМР ^{19}F , d: -128,4+-124,8+123,5+-122,1 (с, 2F+2F+2F+2F, $(CF_2)_4$), -93,1 (m, 2F, SCF_2), -83,7 (m, 3F, CF_3).

Общий метод синтеза метил-1,1-дихлорперфторалкилсульфидов 3b-f.

К охлажденному до $10^\circ C$ раствору (0,2 моль) сульфида **2b-g** в 114 г (1 моль) трифторуксусной кислоты при перемешивании приливают 46,6 г (0,4 моль) хлорсульфоновой

кислоты. Смесь выдерживают в течение ночи, аккуратно выливают на лед, нижний слой отделяют, промывают водой и перегоняют в вакууме над P_2O_5 . Продукт дополнительно очищают ректификацией.

Метил-1,1-дихлор-2,2,2-трифторэтилсульфид (3b). Т. кип. $113,5 \div 114^\circ C$ (лит. т. кип. $57^\circ C/100$ Торр [2]).

ЯМР 1H , δ : 2,4 (с, CH_3);

ЯМР ^{19}F , d : -78,5 (с, CF_3).

Метил-1,1-дихлорперфтор-*n*-пропилсульфид (3c). Т. кип. $132,5^\circ C$.

ЯМР 1H , δ : 2,4 (с, CH_3);

ЯМР ^{19}F , d : -112,2 (с, 2F, CF_2CCl_2), -77,6 (м, 3F, CF_3).

Метил-1,1-дихлорперфтор-*n*-пентилсульфид (3d). Т. кип. $54,5 \div 55^\circ C(10$ Торр).

ЯМР 1H , δ : 2,4 (с, CH_3);

ЯМР ^{19}F , d : -128 (м, 2F, CF_2), -118,5 (с, 2F, CF_2), -107,8 (с, 2F, CF_2CCl_2), -83 (м, 3F, CF_3).

Метил-1,1-дихлор-4*H*-перфтор-*n*-бутилсульфид (3e). Т. кип. $55,5^\circ C/10$ Торр.

ЯМР 1H , δ : 2,35 (с, 3H, CH_3), 5,9 (тт, 1H, $^2J_{HF} = 52$ Гц, $^3J_{HF} = 4,8$ Гц, HCF_2);

ЯМР ^{19}F , d : -138,6 (д, 2F, $^2J_{FF} = 52$ Гц, HCF_2), -125,9 (с, 2F, CF_2), -108,8 (с, 2F, CF_2CCl_2).

Масс-спектр (M/Z, отнесение): 281[M+H]⁺, 261[M-F]⁺, 245[M-Cl]⁺, 233[M-SCH₃]⁺, 94[ClCSCH₃]⁺, 79[ClCS]⁺(100%), 67[SCl]⁺, 63[CF₂CH]⁺, 59[C₂Cl]⁺, 51[CF₂H]⁺, 47[SCH₃]⁺, 45[CHS]⁺.

Метил-1,1-дихлор-8*H*-перфтор-*n*-октилсульфид (3f). Т. кип. $70^\circ C/0,5$ Торр.

Найдено, %: С, 22,39; Н, 0,99; Cl, 14,60; F, 55,36; S, 6,74. $C_9H_4Cl_2F_{14}S$.

Вычислено, %: С, 22,47; Н, 0,84; Cl, 14,74; F, 55,29; S, 6,67.

ЯМР 1H , δ : 2,3 (с, 3H, CH_3), 5,75 (тт, 1H, $^2J_{HF} = 52$ Гц, $^3J_{HF} = 4,8$ Гц, HCF_2);

ЯМР, ^{19}F d : -139,5 (д, 2F, $^2J_{FF} = 52$ Гц, HCF_2), -131,8+-125,3+-123,5+-117,5 (с, 2F+2F+4F+2F, $(CF_2)_5$), -107,8 (с, 2F, CF_2CCl_2).

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Литература

1. R.V. Ward J.Org.Chem., **1965**, 30, 3009-3011.
2. R.C. Terrell, T. Ucciardi, J.F. Vitche J.Org.Chem., **1965**, 30, 4011-4013.
3. T. Nguyen, C. Wakselman J.Fluor.Chem., **1987**, 35, 523-530.

4. K.E. Rapp, J.T. Barr, R.L. Pruett, C.T. Bahner, J.D. Gibson, R.H. Lafferty Jr. *J.Am.Chem.Soc.*, **1952**, 74, 749-753.
5. M. Tordeux, C. Francese, C. Wakselman *J.Fluor.Chem.*, **1989**, 43, 27-34.
6. B. Quiclet-Sire, R.N. Saicic, S.Z. Zard *Tetrahed.Lett.*, **1996**, 37, 9057-9058.
7. N. Roques *J.Fluor.Chem.*, **2001**, 107, 311-314.
8. B. Exner, B. Bayarmagnai, F. Jia, L.J. Goossen *Eur.J.Org.Chem.*, **2015**, 21, 17220-17223.
9. B. Exner, B. Bayarmagnai, C. Matheis, L.J. Goossen *J.Fluor.Chem.*, **2017**, 198, 89-93.
10. F. Boberg, G. Winter, G.R. Schultze *Chem.Ber.*, **1956**, 89, 1160-1169.
11. Ю.В. Поконова. Галоидсульфиды (Способы получения, свойства, применение галоидтиоэфиров). Изд. Ленинградского университета, Ленинград, **1977**.
12. F. Boberg, G. Winter, G.R. Schultze *Liebigs Ann.Chem.*, **1959**, 621, 8-19.
13. L. Saint-Jalmes *J.Fluor.Chem.*, **2006**, 127, 85-90.
14. W.V. Rochat, G.L. Gard *J.Org.Chem.*, **1969**, 34, 4173-4176.
15. R.N. Haszeldine, B. Higginbottom, R.B. Rigby, A.E. Tipping *J.Chem.Soc.,Perkin Trans. 1*, **1972**, 155-159.
16. R.N. Haszeldine, A.E. Tipping, Patent DE 2238458, **1973**.