

Fluorine notes, Номер 6(73) 2010

УДК [547.539.141+547.539.151]:[547.569.1+547.569.2+547.541.514+547.544.31]

РЕАКЦИИ ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ С ЭЛЕКТРОФИЛАМИ. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛЛИЛПОЛИФТОРАРИЛСУЛЬФИДОВ И - СУЛЬФОНОВ

(устный доклад на VIII Регулярном Российско-Германо-Украинском Симпозиуме по Химии Фтора)

Р.А. Бредихин*, А.М. Максимов, В.Е. Платонов

Учреждение Российской академии наук Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, Россия

Российская Федерация, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9; телефон (383)3306943, E-mail:
bred@nioch.nsc.ru

Аннотация. Взаимодействием полифторарентиолов с хлористым и бромистым аллилом, хлористым бензилом получены аллил- и бензилполифторарилсульфиды. Из полифторарентиолов в реакциях с тригалогенметанами образуются дигалогенметилполифторарилсульфиды, гидрополифторарены, ортоформаты в зависимости от природы заместителя полифторарентиола и природы галогена тригалогенметана. Из полифторарентиолов под действием брома и азотной кислоты получены полифтораренсульфонилбромиды. Из полифтораренсульфонилбромидов в реакциях с хлористым аллилом получены продукты присоединения к двойной связи, в то время как с бромистым аллилом – аллилполифторарилсульфоны

Ключевые слова: полифторарентиолы, полифтораренсульфонилбромиды, аллилполифторарилсульфиды, бензилполифторарилсульфиды, аллилполифторарилсульфоны, галоформы, хлористый аллил, бромистый аллил, хлористый бензил, фтордихлорметан, дихлорметан, трихлорметан, трибромметан, Br₂, HNO₃

Полифторарентиолы известны давно и были предметом изучения в ряде работ. Однако, их химические свойства по-прежнему представляют интерес. Полифторарентиолы получают взаимодействием полифтораренов с гидросульфидом щелочного металла – натрия или калия [1,2]. Нами проводятся работы по реакциям полифторарентиолов с электрофильными реагентами, протекающим с модификацией тиольной группы без изменения ароматического фрагмента.

Ранее для получения аллилпентафторфенилсульфида были предложены несколько подходов [3,4,5]. Один из них заключается во взаимодействии пентафторбензолтиола с бромистым аллилом в двухфазной системе бензол-вода в присутствии гидроксида натрия и катализатора межфазного переноса [3]. Другие подходы для получения этого соединения включают использование металлорганических реагентов [4, 5].

Нами найдено, что аллилполифторарилсульфиды получают в реакции полифторарентиолов с хлористым или бромистым аллилами с хорошими выходами в присутствии карбоната калия в растворителе при комнатной температуре. Если реакцию проводят в ДМФА, целевой сульфид может быть легко выделен из реакционной массы перегонкой с водяным паром.

Реакции 6-хлор-4-трифторметил-2,3,5-трифторбензолтиола **8** с трихлорметаном получено гидропроизводное **9** (Схема 5), которое ранее не удалось получить десульфуризацией аргентиола **8** под действием никеля Ренея. В этом случае на атом водорода замещалась как тиольная группа, так и соседний с ней атом хлора.

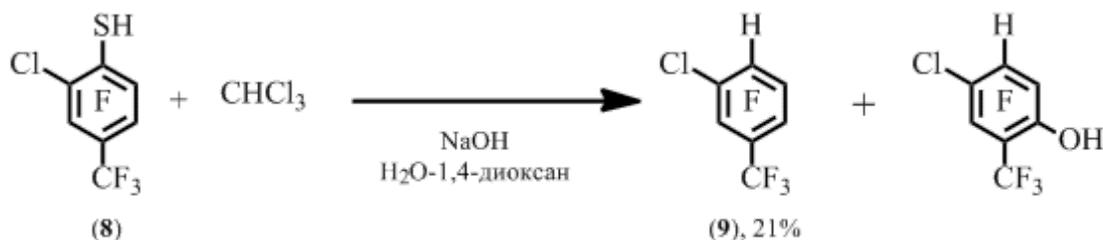


Схема 5

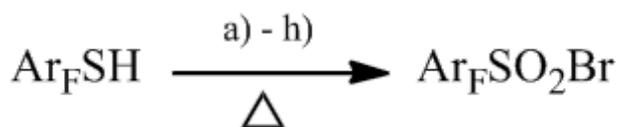
Таким образом, реакции полифторарентиолов с галоидалканами в присутствии основания приводят к различным продуктам реакции в зависимости от структуры полифторарентиола и структуры галоидалкана.

Нами также изучены некоторые превращений полифторарентиолов под действием электрофильных реагентов, обладающих окислительным действием и содержащих источники брома.

Известно, что нефторированные аргентиолы превращаются в аренсульфонилбромиды под действием брома в уксусной кислоте [8]. В тоже время, реакция 4-хлор-2,3,5,6-тетрафторбензолтиола с бромом приводила только к соответствующему диарилдисульфиду [9].

Ранее был описан синтез пентафторбензолсульфонилбромида из хлорпентафторбензола через реактив Гриньяра. При этом в значительном количестве получался побочный продукт – бис(пентафторфенил)сульфон [10].

Недавно нами был предложен метод получения полифтораренсульфонилбромидов, основанный на реакции полифторарентиолов с различными источниками брома [11]. Наибольшего выхода целевого продукта удавалось достичь при использовании смеси брома и дымящей азотной кислоты, смеси брома и концентрированных азотной и серной кислот или смеси концентрированных азотной, серной и бромоводородной кислот (Схема 6).



- a). $\text{Br}_2 + \text{дымящая } \text{HNO}_3$; b). $\text{Br}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; c). $\text{HBr} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; выходы 70-90%;
 d). $\text{NaBr} + \text{HNO}_3$; e). $\text{Br}_2 + \text{HNO}_3$; выходы 45-60%;
 f). $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; g). $\text{Br}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$; h). $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

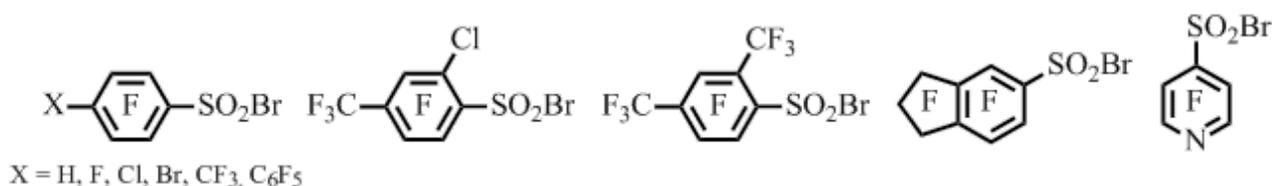


Схема 6

В то же время реакция пентафторбензолтиола с бромом в среде серной или уксусной кислот или в воде приводила к смеси пентафторбензолсульфонилбромида **10** и декафтордифенилдисульфида **11** в различных соотношениях.

При снижении температуры реакции пентафторбензолтиола **2** со смесью концентрированных азотной, серной и бромоводородной кислот также получается смесь дисульфида **11** и сульфонилбромида **10**. Отдельно было показано, что дисульфид **11** также может быть

превращен в сульфенилбромид **10** в условиях получения сульфенилбромидов **10** из бензолтиола **2** (Схема 7).

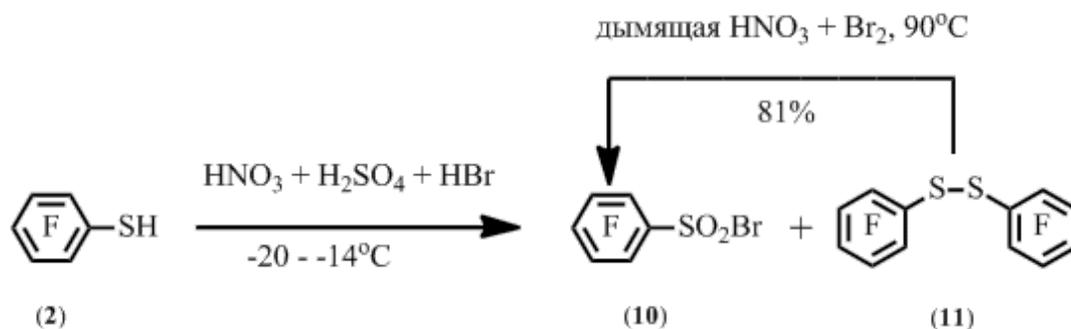


Схема 7

Полученные полифтораренсульфонилбромиды представляют интерес как источники полифтораренсульфонильных радикалов [10]. Известно радикальное присоединение нефторированных аренсульфонилбромидов к двойной, тройной связи, а также 1,4-присоединение к сопряженной системе диенов [12, 13, 14]. В этих реакциях образуются продукты, содержащие как аренсульфонильную группу, так и атом брома.

Нами найдено, что полифтораренсульфонилбромиды присоединяются к двойной связи хлористого аллила при нагревании или при комнатной температуре при освещении рассеянным дневным светом.

В то же время оказалось, что реакция полифтораренсульфонилбромидов с бромистым аллилом приводит к аллилполифторарилсульфонам. При этом также образуется 1,2,3-трибромпропан (**18**) (Схема 8).

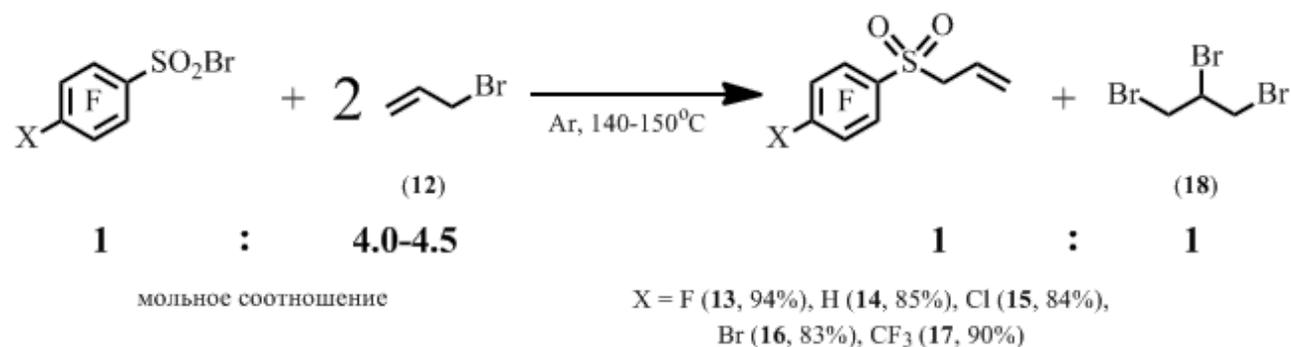


Схема 8

Было показано, что данное превращение происходит уже при комнатной температуре. Возможная схема процесса включает образование полифтораренсульфонильного радикала, его присоединение к двойной связи бромистого аллила и элиминирование атома брома (Схема 9).

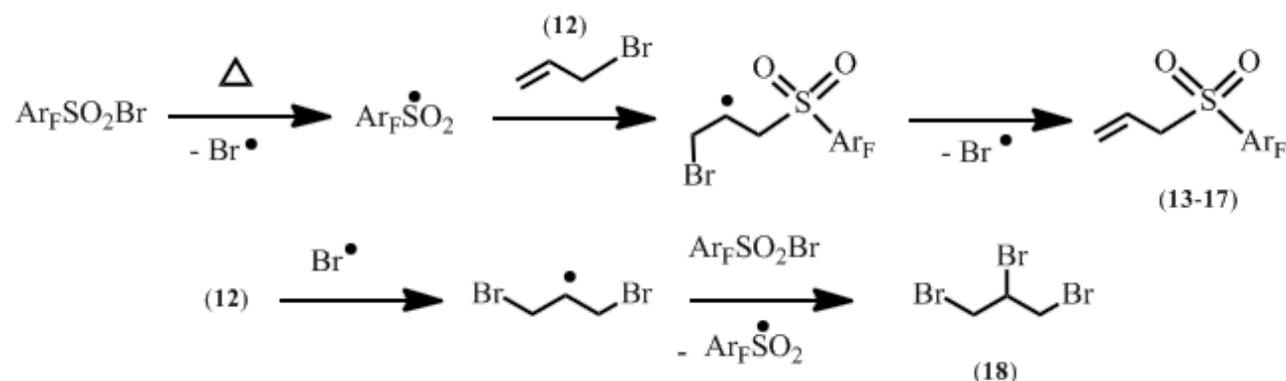


Схема 9

Реакция замедляется в присутствии гидрохинона и ускоряется при освещении рассеянным дневным светом или при добавлении иодида меди (I), что подтверждает радикальный характер

процесса.

Недавно было показано, что индий является катализатором реакции бензолсульфонилхлорида с аллилом (**12**), приводящей к образованию аллилфенилсульфона [15]. Нами найдено, что взаимодействие сульфонилабромида (**10**) с аллилом (**12**) в присутствии цинковой пыли в 1,4-диоксане в течение 3 ч при комнатной температуре приводило к образованию аллилпентафторфенилсульфона (**13**) с хорошим выходом. При этом количество образующегося трибромпропана (**18**) значительно снижалось.

Возможная схема процесса может включать одноэлектронный перенос с образованием анион-радикала полифтораренсульфонилбромида и его фрагментацию с образованием бромид-аниона и полифтораренсульфонильного радикала.

Нагревание сульфонилабромида (**10**) и аллилсульфона (**17**) приводит к образованию сульфонилабромида (**20**) и аллилсульфона (**13**). В то же время, нагревание сульфонилабромида (**20**) и аллилсульфона (**13**) приводит к образованию сульфонилабромида (**10**) и аллилсульфона (**17**) (Схема 10).

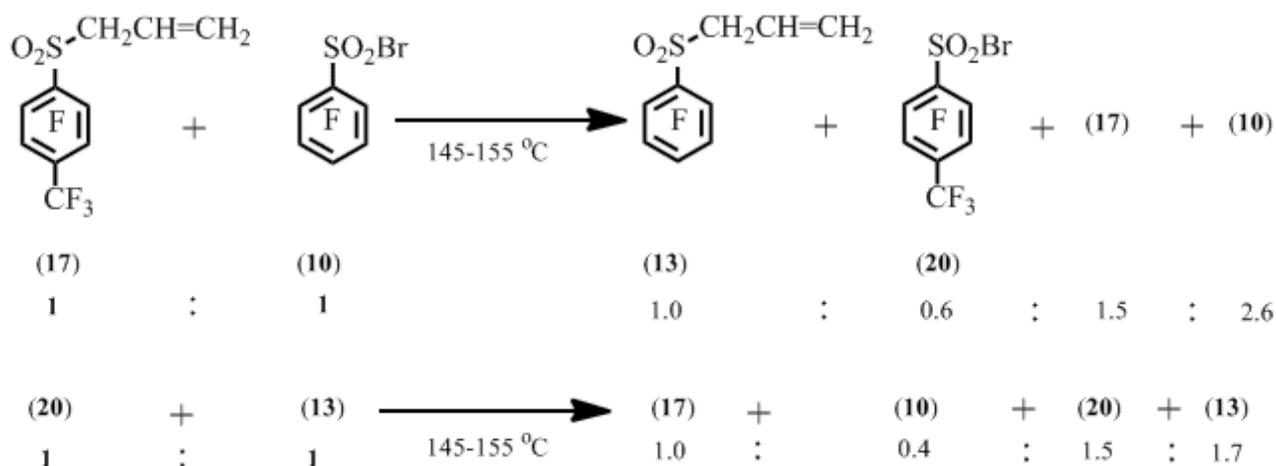


Схема 10

Этот результат может свидетельствовать об обратимости образования аллилсульфона в реакции полифтораренсульфонилбромидов с аллилполифторарилсульфонами.

Список литературы

1. Robson P., Stacey M., Stephens R., Tatlow J.C. Aromatic Polyfluoro-compounds. Part VI . Penta- and 2,3,5,6-Tetra-fluorothiophenol // J. Chem. Soc. 1960. N 12. P. 4754-4760.
2. Maksimov A.M., Platonov V.E., Reactions of some polyfluoroaromatic compounds with potassium hydrosulfide // Fluorine notes: сетевой журн. 1999, N 4(5), URL: /contents/history/1999/4_1999/letters/index.html (дата обращения: 26.11.2010).
3. Baechler, R.D., Filippo, L.J.S., Schroll, A. Structural effects upon competitive decomposition pathways of thiosulfoxide intermediates // Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. N 52. P. 5247-5250.
4. W.E. Ward, S. Sicree, B.Chen, C. Tamborski. Synthesis of polyfluoroarylalkyl sulfide compounds // J. Fluorine Chem. 1995. V. 73. N 1. P. 73-77.
5. G.M. Brooke, D.I. Wallis. Partially Fluorinated Heterocyclic Compounds. Part 14. Syntheses of 4,5,6,7-Tetrafluoro-2,3-dihydro-2-methyl-1-benzothiophen and 5,6,7,8-Tetrafluorothiochroman from Pentafluorophenyl Prop-2-enyl Sulphide via the Claisen Rearrangement Intermediate and the Related Reaction of Prop-2-enyl-2,3,5,6-Tetrafluorophenyl Sulphide. Reactions which appear to proceed via Homolytic Fission of an Aliphatic Carbon-Fluorine Bond // J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1.1981. N 6. P. 1659-1664.
6. Maksimov A.M., Kireenkov V.V., Platonov V.E. Organofluorine sulfur-containing compounds 3. Preparation of difluoromethylpolyfluoroaryl sulfides. Reactions of difluoromethylpentafluorophenyl sulfide with oxidants // Rus. Chem. Bull. 1996. V. 45. N 1. P. 153-155.
7. Wragg R.T. Alkylation reactions of pentafluorothiophenol in dimethylformamide // Tetrahedron Lett. 1971. V. 12. N 27. P. 2475-2473.
8. Zincke Th., Frohenberg W. Über p-Thiokresol // Ber. 1910.V. 43. N 1. P. 837-848.
9. Фурин Г.Г., Щёголева Л.И., Якобсон Г.Г. Ароматические фторпроизводные LXVII. Взаимодействие полифторированных диарилдисульфидов с неполностью фторированными ароматическими соединениями в присутствии пятифтористой сурьмы // Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. Вып. 6. С. 1290-1297.

10. Chen Q.Y., Chen M.F. Pentafluorobenzenesulfonyl bromide and its reactions // Chinese Chemical Letters. 1991. V. 2. N 8. P. 597-600.
11. Platonov V.E., Bredikhin R.A., Maksimov A.M., Kirienkov V.V. A novel and efficient method for the synthesis of polyfluoroarenesulfonyl bromides from polyfluoroarenethiols // J. Fluorine Chem. 2010. V. 131. N 1. P. 13-16.
12. Riggi I.De., Surzur J.-M., Bertrand M.P. Addition radicalaire d'halogenures de sulfonyle cyclization et bifonctionnalisation du cyclooctadiene-1,5 et de dienes-1,6 // Tetrahedron. 1988. V. 44. N 23.P. 7119-7125.
13. Pelter A., Ward R.S., Little G.M. Approaches to 2,6-Diaryl-3,7-Dioxabicyclo[3,3,0]Octane Lignans via Asymmetric Synthesis of Dihydro- and Tetrahydro-furan Derivatives // J. Chem. Soc. PerkinTrans.1. 1990. N 10. P. 2775-2790.
14. Танасков М.М., Стадничук, М.Д. Взаимодействие трет.-бутилбутадиена и его кремний- и германийсодержащих аналогов с галогенангидридами сульфоновых кислот // Журн. общей химии. 1977. Т. 47. N 8. С. 1813-1822.
15. Wang L., Zhang Y. Indium-mediated Coupling Reaction of Sulfonyl Chloride with Alkyl Bromides in Water. A Facile Synthesis of Sulfones // J. Chem. Res. (S). 1998. V. 9. P. 588-589.

Fluorine notes, Номер 6(73) 2010