

УДК 547.425.5

© 1991 г.

УСПЕХИ ХИМИИ ПЕРГАЛОГЕНМЕТАНСУЛЬФЕНИЛГАЛОГЕНИДОВ

Коваль И. В.

В обзоре систематизированы и обобщены результаты исследований в области пергалогенметансульфенилгалогенидов. Рассмотрены методы получения пергалогенметансульфенилгалогенидов, а также реакции с их участием: нуклеофильное, электрофильное и радикальное замещение, присоединение, окисление и восстановление.

Библиография – 232 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1645
II. Методы синтеза пергалогенметансульфенилгалогенидов	1646
III. Реакции пергалогенметансульфенилгалогенидов	1651

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия пергалогенметансульфенилгалогенидов берет свое начало от синтеза Рачке [1, 2] трихлорметансульфенилхлорида. Однако наиболее бурное развитие эта область элементоорганической химии получила в начале 60-х гг. нынешнего столетия, после открытия Китлесоном [3] фунгицидных свойств N-трихлорметансульфенилфталимида и N-трихлорметансульфенил-1, 2, 5, 6-тетрагидрофталимида, нашедших широкое применение в качестве эталонных фунгицидных препаратов под коммерческими названиями «Фтала́н» и «Каптан». Из всех известных в настоящее время пергалогенметансульфенилгалогенидов наиболее хорошо изучен трихлорметансульфенилхлорид, для которого разработаны удобные препаративные методы получения (как лабораторные так и промышленные), всесторонне изучены свойства, найдены области его практического применения. Методом дифракции электронов исследовано [4] также строение молекулы трихлорметансульфенилхлорида в газовой фазе, в результате которого установлено, что атом хлора у атома серы Cl(1), а также один из атомов хлора трихлорметансульфенильной группы Cl(4) находятся в *транс*-положении. Этот же атом хлора и атом серы несколько сближены за счет отклонения связи C—S от оси третьего порядка трихлорметильного остатка, в результате чего валентный угол SCl(4) составляет 102°5'. Такое своеобразие в строении молекулы трихлорметансульфенилхлорида накладывает отпечаток на его химические свойства. Так, неэквивалентность одного из атомов хлора в трихлорметильной группе (вследствие отклонения угла SCl(4) от 109°) проявляется в повышенной реакционной способности Cl(1) и Cl(4) в свободнорадикальных процессах. Деформация угла SCl(4) облегчает также внутримолекулярную нуклеофильную атаку Cl(1) на атом углерода, а также создает возможность генерирования дихлоркарбена. Другие, известные в настоящее время пергалогенметансульфенилгалогениды менее исследованы и требуют дальнейшего изучения. Интерес, проявляемый к химии пергалогенметансульфенилгалогенидов со стороны многих исследователей обусловлен прежде всего синтети-

ческим значением этих соединений. Высокая лабильность связи сера — галоген, ее склонность к гетеролитическому и гомолитическому расщеплению, а также два реакционных центра (серы и углерод) наделяют пергалогенметансульфенилгалогениды свойствами ценных синтонов. С другой стороны, некоторые представители этого класса соединений, и, в частности трихлорметансульфенилхлорид и дихлорфторметансульфенилхлорид, нашли широкое применение в производстве биологически активных препаратов, что также вызывает интерес.

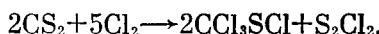
Химию пергалогенметансульфенилгалогенидов по 1970 г. частично охватывают несколько обзорных работ [3, 5–11], однако, к сожалению, отсутствуют исчерпывающие работы. На наш взгляд, этот пробел в некоторой степени может компенсировать предлагаемый обзор. Литература охвачена по 1990 г.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПЕРГАЛОГЕНМЕТАНСУЛЬФЕНИЛГАЛОГЕНИДОВ

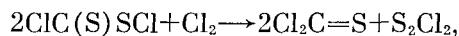
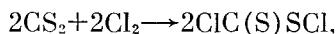
1. Перхлорметансульфенилгалогениды

а) Трихлорметансульфенилхлорид

Трихлорметансульфенилхлорид получен впервые в 1870 г. хлорированием сероуглерода хлором в присутствии иода в качестве катализатора [1, 2]. На протяжении длительного времени эта реакция была предметом исследования многих ученых с целью оптимизации процесса получения трихлорметансульфенилхлорида как в лаборатории, так и в промышленности. Это связано прежде всего с тем, что в реакции хлорирования сероуглерода хлором наряду с трихлорметансульфенилхлоридом образуются и другие продукты и, в частности моно- и двуххлористая сера, четыреххлористый углерод. Возможность образования тех или иных продуктов обусловлена рядом факторов и, в первую очередь, соотношением реагирующих веществ, условиями хлорирования, природой растворителя. В зависимости от соотношения реагирующих веществ наряду с трихлорметансульфенилхлоридом в реакции хлорирования сероуглерода хлором образуются одно- или двуххлористая сера, что иллюстрируется следующими реакциями:

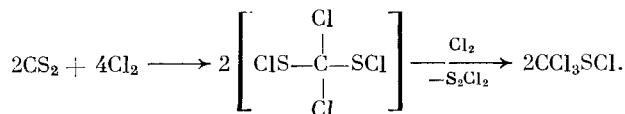


Однако как отмечается в работе [3] практически всегда в реакции хлорирования сероуглерода хлором наряду с трихлорметансульфенилхлоридом наблюдается образование одно- и двуххлористой серы с преобладающим количеством последней. По мнению авторов [12], образование трихлорметансульфенилхлорида в реакции сероуглерода с хлором в соотношении 2 : 5 происходит в результате следующих превращений:

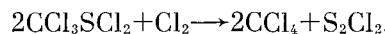


Хотя такой химизм процесса хлорирования сероуглерода в некоторой степени подтверждается образованием трихлорметансульфенилхлорида в реакции тиофосгена с хлором [12, 13], он все же был подвергнут сомнению в работе [14]. Как полагают авторы этой работы, присоединение хлора протекает одновременно по двум связям C=S сероуглерода с образованием дихлорметандисульфенилхлорида, дальнейшее хлорирование ко-

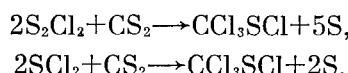
торого приводит к образованию трихлорметансульфенилхлорида



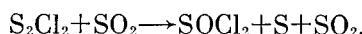
Изменение соотношения исходных реагентов в сторону увеличения количества хлора приводит к уменьшению выхода трихлорметансульфенилхлорида и образованию четыреххлористого углерода, что обусловлено протеканием следующей реакции [3, 15]:



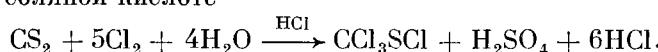
Превращению трихлорметансульфенилхлорида в четыреххлористый углерод способствуют солнечный свет [3], а также присутствие в реакционной смеси таких металлов, как железо, олово и медь [3, 5]. Рекомендуют [5] процесс хлорирования сероуглерода хлором проводить в интервале температур от 15 до 30° С. Проведение этого процесса при более высокой температуре способствует образованию четыреххлористого углерода, в то время как снижение температуры процесса замедляет скорость реакции хлорирования сероуглерода. В качестве реакционной среды используют воду [5], сероуглерод [16], органические растворители, такие, как гентан, четыреххлористый углерод и др. [17]. С учетом относительно высокой устойчивости трихлорметансульфенилхлорида к гидролизу, проведение процесса хлорирования сероуглерода в виде водной эмульсии наиболее предпочтительно, так как образующиеся в этом процессе одно- и двуххлористая сера частично разлагаются водой до водорастворимых продуктов, что способствует отделению их от трихлорметансульфенилхлорида. Очистка трихлорметансульфенилхлорида от побочных продуктов является относительно сложной операцией. Низкокипящие двуххлористая сера и четыреххлористый углерод отделяют от трихлорметансульфенилхлорида, имеющего т. кип. 147° С, простой дистилляцией, в то время какmonoхлористую серу (т. кип. 136° С) отделить простой дистилляцией практически невозможно. В этой связи разработан ряд методов очистки трихлорметансульфенилхлорида от monoхлористой серы. Наибольшее распространение получили методы, включающие перегонку трихлорметансульфенилхлорида с водяным паром [18], а также промывку трихлорметансульфенилхлорида водой [5], водными растворами восстановителей [19] и окислителей [3], превращающих monoхлористую серу в соединения, хорошо растворимые в воде. С целью превращения monoхлористой и двуххлористой серы в трихлорметансульфенилхлорид реакционную смесь после хлорирования обрабатывают новой порцией сероуглерода [3]



Предлагается [3] также обрабатывать реакционную смесь после хлорирования сернистым ангидридом, превращающим monoхлористую серу в тионилхлорид, легко отделяемый от трихлорметансульфенилхлорида простой дистилляцией



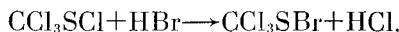
Отмечается [3], что хлорирование сероуглерода хлором в соляной кислоте приводит к образованию практически чистого трихлорметансульфенилхлорида, так как monoхлористая и двуххлористая сера легко гидролизуются в соляной кислоте



Другие способы получения трихлорметансульфенилхлорида базируются на реакции хлора с метан-, хлорметан- и дихлорметансульфенилхлоридами [3], с диметилдисульфидом [3], метилтрихлорметилсульфидом [3], метилпроданидом [5], диметилсульфидом [20], хлорметилтрихлорметилсульфидом [20], селенсероуглеродом [21]. Однако эти способы не нашли широкого распространения, что обусловлено малой доступностью исходных веществ, низкими выходами трихлорметансульфенилхлорида, а также сложностью его выделения.

б) Трихлорметансульфенилбромид

Трихлорметансульфенилбромид с количественным выходом образуется в реакции трихлорметансульфенилхлорида с 48%-ной бромистоводородной кислотой при 23–25°C [22–24]



в) Трихлорметансульфенилфторид

Неустойчивый трихлорметансульфенилфторид, превращающийся в условиях реакции в дихлорфторометансульфенилхлорид, образуется при нагревании трихлорметансульфенилхлорида с активированным фтористым калием [25, 26].

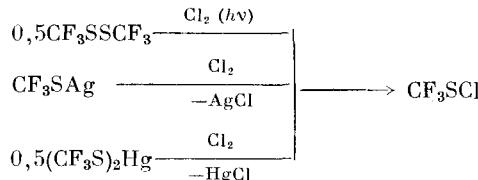
Из пербромметансульфенилгалогенидов известен только трибромметансульфенилбромид, образующийся в реакции дубромхлорметансульфенилбромида с 48%-ной бромистоводородной кислотой [22], а также в реакции брома с сероуглеродом [8] и селенсероуглеродом [21].

В литературе [27] предполагается образование неустойчивого триидометансульфенилиодида в реакции сероуглерода с иодом.

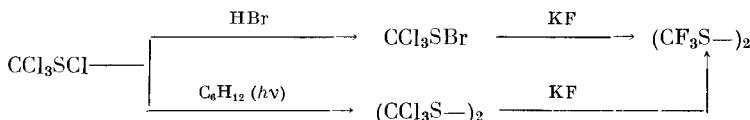
2. Перфторметансульфенилгалогениды

а) Трифторметансульфенилхлорид

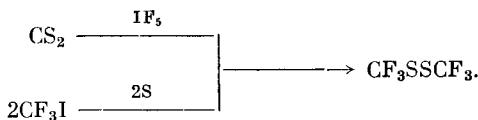
С относительно хорошими выходами трифторметансульфенилхлорид образуется в реакции хлора с гексафтордиметилдисульфидом [8, 27], а также с трифторметилмеркаптидами серебра [28] и ртути [8, 29]



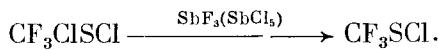
Замена атомов хлора на фтор в трихлорметансульфенилхлориде при действии на него фтористого натрия [30], фтористого калия [31] или фтористого водорода [32] также приводит к образованию трифторметансульфенилхлорида, однако, с невысокими выходами, что связано с тем, что варяду с хлор-фторидным обменом происходит расщепление связи C–S с образованием различных продуктов. В этой связи более рациональным является превращение трихлорметансульфенилхлорида в гексафтордиметилдисульфид, что можно осуществить по следующей схеме [23]:



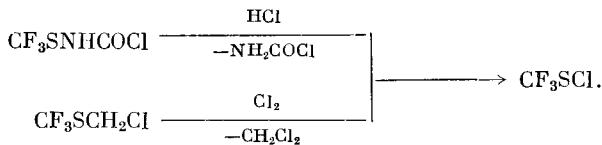
Гексафтордиметилдисульфид может быть получен также фторированием сероуглерода или взаимодействием иодтрифторметана с серой



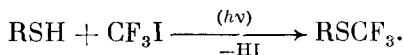
Замена хлора на фтор в дифторхлорметансульфенилхлориде можно осуществить с помощью трехфтористой сурьмы [34]



Расщепление связи S—N трифторметансульфениламидов [35], а также связи S—C трифторметилсульфидов [36], при действии хлористого водорода и хлора, также приводит к образованию трифторметансульфенилхлорида

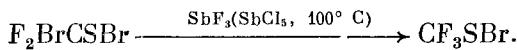


В последнем случае легкость расщепления связи S—C обусловлена строением исходного сульфида. Поэтому большой интерес представляет реакция радикального перфторирования тиолов [37–39], в результате которой можно получать трифторметилсульфиды самого различного строения.



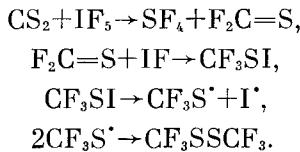
б) Трифторметансульфенилбромид

Трифторометансульфенилбромид образуется с 40%-ным выходом в реакции дифторбромметансульфенилбромида с трехфтористой сурьмой в присутствии пятихлористой сурьмы [34]



в) Трифторметансульфенилиодид

Неустойчивый трифторметансульфенилиодид, легко превращающийся в гексафторметилдисульфид, образуется в качестве промежуточного продукта в реакции фторирования сероуглерода пятифтормистым иодом в интервале температур от 60 до 200°C [27]



г) Трифторметансульфонилфторид

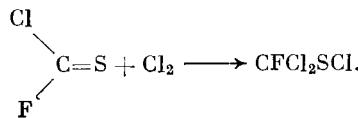
С невысоким выходом трифторометансульфенилфторид образуется при исчерпывающем фторировании трехлорометансульфенилхлорида активированным фтористым калием [26].

3. Смешанные пергалогенметансульфенилгалогениды

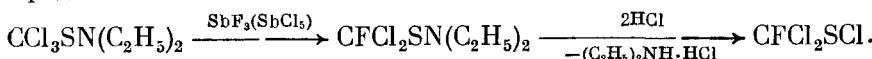
а) Ди хлор фтор метан сульфенил хлорид

Разработано несколько способов получения дихлорфторметансульфенилхлорида, однако они не обеспечивают высокого выхода этого соединения. Один из этих способов заключается в замене одного из атомов хлора

в трихлорметансульфенилхлориде действием на него фтористого калия [25, 26, 31, 40] или фтористого водорода [56]. Другой метод базируется на реакции присоединения хлора по связи $C=S$ тиокарбонилхлоридфторида [24]

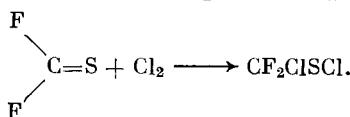


Более перспективным в препаративном отношении является способ, заключающийся в замене одного из атомов хлора на фтор в N -(диэтил)-трихлорметансульфениламиде с последующим расщеплением связи $S-N$ в образующемся N -(диэтил)дихлорфторметансульфениламиде при действии на него хлористого водорода [41]. При этом максимальный выход (37%) дихлорфторметансульфенилхлорида наблюдался при соотношении реагирующих веществ 1:1, температуре процесса фторирования 55° С и его продолжительности 105 мин



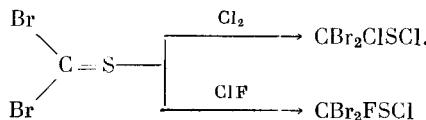
б) Ди фтор хлор метан сульфенил хлор ид

Ди фторхлорметансульфенилхлорид образуется с 22%-ным выходом при замене двух атомов хлора на фтор в N -(диэтил)трихлорметансульфениламиде с последующим расщеплением связи $S-N$ в образующемся N -(диэтил)ди фторхлорметансульфениламиде под действием хлористого водорода [41]. Это соединение может быть получено также частичным фторированием трихлорметансульфенилхлорида фтористым калием [24] и присоединением хлора по связи $C=S$ тиокарбонилди фторида [8]



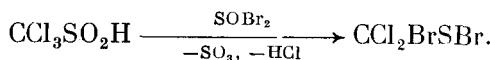
в) Ди бром хлор метан- и ди бром фтор метан- сульфенил хлор иды

Присоединение хлора или фторида хлора к связи $C=S$ тиокарбонилдиглобромида приводит к образованию ди бромхлорметансульфенилхлорида или ди бромфторметансульфенилхлорида с выходом 34 и 18% соответственно [42]



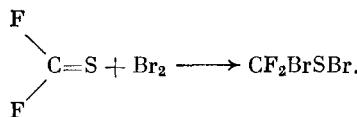
г) Ди хлор бром метан сульфенил бром ид

Дихлорбромметансульфенилбромид образуется при взаимодействии трихлорметансульфенилхлорида с 48%-ной бромистоводородной кислотой [3]. Отмечалось [43] также образование этого соединения в реакции трихлорметансульфиновой кислоты с тионильтромидом



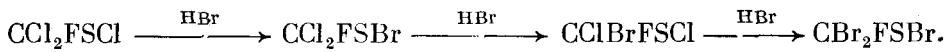
д) Ди фтор бром метан сульфенил бром ид

Присоединение брома по связи $C=S$ тиокарбонилди фторида приводит к образованию ди фторбромметансульфенилбромида с относительно хорошим выходом [44]

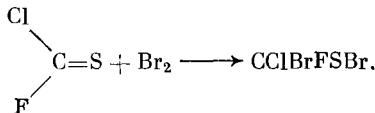


е) Дихлорфторметан-, дибромфторметан- и хлорбромфторметансульфенилбромиды

Показано [24], что дихлорфторметансульфенилхлорид в результате бром-хлорного обмена ступенчато превращается в дихлорфторметансульфенилбромид, хлорбромфторметансульфенилбромид и дибромфторметансульфенилбромид



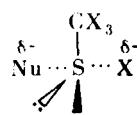
Хлорбромфторметансульфенилбромид образуется также в реакции присоединения брома к связи $\text{C}=\text{S}$ тиокарбонилхлоридфторида [24, 44]



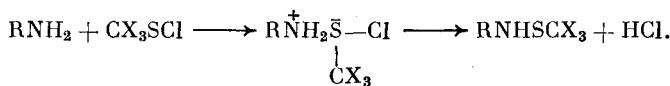
III. РЕАКЦИИ ПЕРГАЛОГЕНМЕТАНСУЛЬФЕНИЛГАЛОГЕНИДОВ

1. Реакции нуклеофильного замещения

Пергалогенметансульфенилгалогениды энергично реагируют с аминами, спиртами, тиоспиртами и другими нуклеофилами с образованием различных пергалогенметантиопроизводных. Некоторые из этих реакций довольно необычны по сравнению с аналогичными реакциями алкилсульфенилгалогенидов, не содержащих атомов галогена в алкильной группе. В большинстве случаев эти реакции протекают по механизму S_N2 с образованием переходного состояния, в котором входящая и уходящая группы находятся в вершинах тригональной бипирамиды [45]:



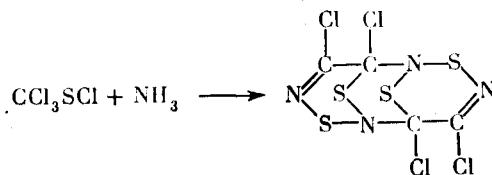
Не исключается возможность протекания некоторых реакций по механизму присоединения — элиминирования [45]



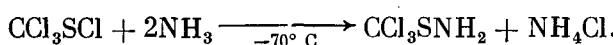
а) Взаимодействие с N-нуклеофилами

Взаимодействие с аммиаком. Энергичное взаимодействие с аммиаком трихлорметансульфенилхлорида еще отметил Рачке [1], однако определить строение образующегося в этой реакции продукта ему не удалось. Значительно позже авторы [46] изучили реакцию трихлорметансульфенилхлорида с аммиаком в гетерогенной среде, состоящей из бензола и воды. Образовавшемуся в этой реакции продукту было приписано строение 3,6-дихлор-1,4-дитиа-2,5-диазина, которое, как показали авторы [47], оказалось более сложным. Взаимодействие трихлорметансульфенилхлорида с 25%-ным водным раствором аммиака в двухфазной системе бензол —

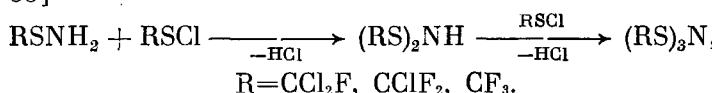
вода приводит к образованию 2,3,7,8-тетрахлор-5,10,11,12-тетратио-1,4,6,9-тетрааазатрицикло[5.3.1^{2,6}]додекадиена-3,8:



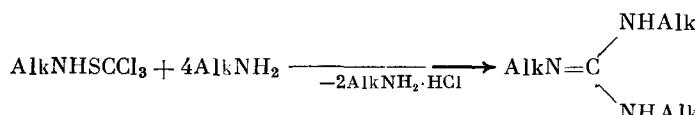
Как полагают авторы работы [47] промежуточным в этой реакции является трихлорметансульфениламид, который был получен позже взаимодействием трихлорметансульфенилхлорида с жидким аммиаком в пентане при -70°C [48]. Это неустойчивое соединение, разлагающееся при комнатной температуре и сохраняющееся без разложения в течение 7 сут при -80°C



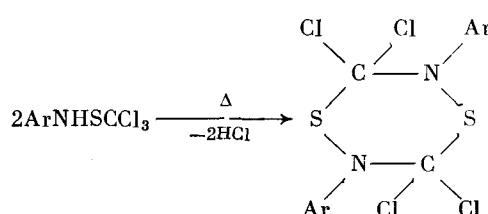
Более стабильными оказались дихлорфторметансульфениламид [49], дифторхлорметансульфениламид [49] и трифторметансульфениламид [50], образующиеся в реакции соответствующих сульфенилхлоридов с жидким аммиаком при -60°C в трихлорфторметане. Дальнейшее взаимодействие пергалогенметансульфениламидов с одним или двумя молями пергалогенметансульфенилхлорида приводит к образованию *бис*-(пергалогенметансульфенил)имидов и *трис*-(пергалогенметансульфенил)амидов [49, 51–53]



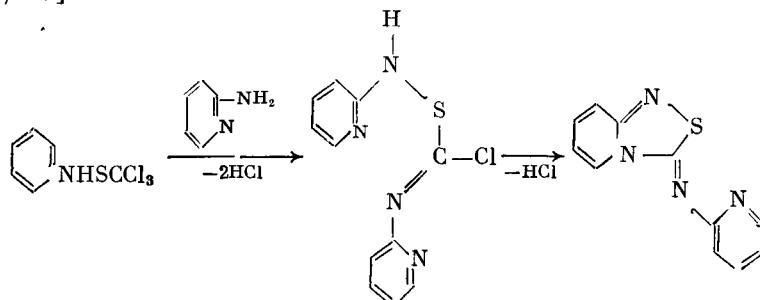
Взаимодействие с аминами. Взаимодействие пергалогенметансульфенилгалогенидов с первичными и вторичными аминами приводит к образованию N-замещенных амидов пергалогенметансульфеновых кислот. Описаны N-замещенные амиды трихлорметансульфеновой [3, 5], трифторметансульфеновой [3, 54], дихлорфторметансульфеновой [3, 10, 55], дифторхлорметансульфеновой [3, 41], хлорбромфторметансульфеновой [3] кислот. Установлено образование N-дизамещенных трихлорметансульфениламидов в реакции трихлорметансульфенилхлорида с аминалями [56]. Отмечалась [10] нестабильность N-замещенных трихлорметансульфениламидов, образующихся в реакции трихлорметансульфенилхлорида с первичными аминами. Так, например, N-алкитрихлорметансульфенамиды в присутствии алкиламинов превращаются в N-триалкилгуанидины



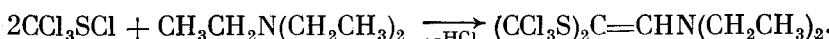
N-Арилтрихлорметансульфенамиды в присутствии щелочей либо при нагревании превращаются в 2,5-диарил-3,3,6,6-тетрахлор-1,4-дитиа-2,5-диазины [10]



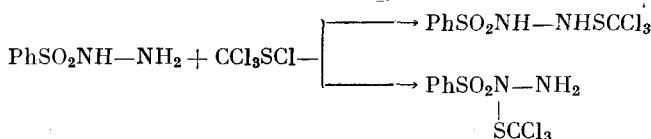
2-(N-трихлорметансульфенил) аминопиридин, образующийся в реакции трихлорметансульфенилхлорида с 2-аминопиридином, при избытке последнего превращается в 3-(2-пиридилимино)-3Н-1,2,4-тиадиазоло[4,3- α]пиридин [10, 57]



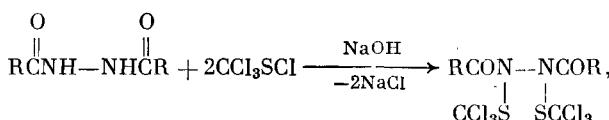
Взаимодействие пергалогенметансульфенилгалогенидов с третичными аминами протекает более сложно. Так, например, взаимодействие трихлорметансульфенилхлорида с триэтиламином в бензole при 20° С приводит к образованию 1,1-бис-(трихлорметансульфенил)-2-(N,N-диэтиламино)-этгена [58]



Взаимодействие с производными гидразина. Взаимодействие пергалогенметансульфенилгалогенидов с производными гидразина изучено в основном на примере трихлорметансульфенилхлорида. Описаны реакции трихлорметансульфенилхлорида с алкилгидразинами [59–61], арилгидразинами [61], алкан(арен)сульфонилгидразинами [61]. Нуклеофильная атака на атом серы, как правило, осуществляется группой NH₂. Однако отмечается участие в этой атаке и группы NH. Так, например, взаимодействие трихлорметансульфенилхлорида с бензолсульфонилгидразином в диметоксиэтане приводит к образованию двух продуктов: N-бензолсульфонил-N'-трихлорметансульфонилгидразина и N-бензолсульфонил-N-трихлорметансульфенилгидразина [61]



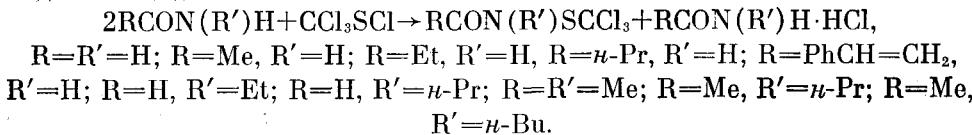
Трихлорметансульфенилирование диацилгидразинов проводят в водно-щелочной среде [61]. При этом происходит замена двух атомов водорода на трихлорметансульфенильные группы



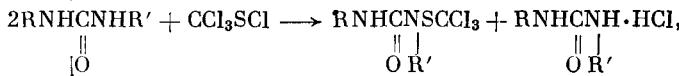
R = H, Me, Et, Ph.

Взаимодействие с амидами и амидинами карбоновых кислот. Замена атома водорода у атома азота в амивах карбоновых кислот на пергалогенметансульфенильную группу протекает значительно труднее чем в аминах. Существенную роль в этом случае играют строение исходных реагентов, природа растворителя, условия проведения сульфенилирования. Наличие сильных электроноакцепторных групп в ацильном фрагменте затрудняет процесс сульфенилирования, а присутствие в ацильном фраг-

менте других реакционноспособных функциональных групп часто приводит к сульфенилированию ацильного фрагмента, а не амидогруппы, как это отмечалось в работах [3, 62]. В качестве реакционной среды применяют, как правило, сильноосновные полярные растворители, такие, как диоксан, диметоксистан, диметилформамид и др. В качестве акцепторов галогенводородов используют избыток амида или органические основания (пиридин, триэтиламин и др.). Трихлорметансульфенилирование некоторых N-монозамещенных амидов карбоновых кислот осуществляют в виде натриевых солей [3]. Авторы работы [63] показали, что взаимодействие трихлорметансульфенилхлорида с амидами карбоновых кислот алифатического ряда в диметоксистане или диоксане при комнатной температуре приводит к образованию N-алканоилтрихлорметансульфениламидов с выходом 5–22 %

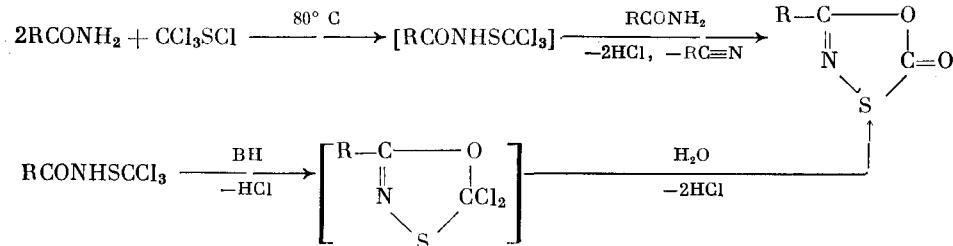


В аналогичных условиях трихлорметансульфенилхлорид реагирует с карбамидом и его гомологами с образованием соответствующих N-трихлорметансульфенилпроизводных [63]



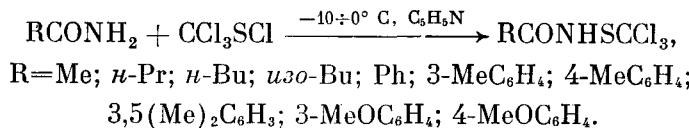
$$\mathbf{R} = \mathbf{R}' = \mathbf{H}; \quad \mathbf{R} = \mathbf{M}\mathbf{e}, \quad \mathbf{R} = \mathbf{H}, \quad \mathbf{R} = \mathbf{R}' = \mathbf{M}\mathbf{e}.$$

Амиды ароматических карбоновых кислот в этих условиях не реагируют, а нагревание реакционной смеси приводит к 5-арил-1,3,4-оксатиазол-2-онам [64], образование которых также наблюдалось [65-68] при взаимодействии N-ароилтрихлорметансульфениламидов с основаниями (NaOH, триэтиламин, пиридин и др.).



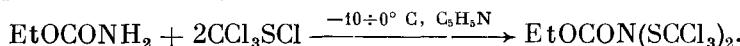
R = Ph; 3-MeC₆H₄; 4-MeC₆H₄; 4-PhC₆H₄; 2-ClC₆H₄; 3-ClC₆H₄; 4-ClC₆H₄; 2,4-(Cl)₂C₆H₃; 3,4-(Cl)₂C₆H₃; 2-NO₂C₆H₄; 3-NO₂C₆H₄; 3,4,5-(MeO)₃C₆H₂.

Установлено [69–71], что взаимодействие трихлорметансульфенилхлорида с амидами алифатических и ароматических карбоновых кислот в диметилформамиде в присутствии пиридина при температуре $-10\text{--}0^\circ\text{C}$ приводит к образованию N -ацилтрихлорметансульфениламидов с выходом 39–86 %

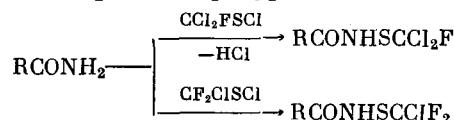


В аналогичных условиях трихлорметансульфенилхлорид реагирует с уретаном с образованием *N,N*-бис-(трихлорметансульфенил)уретана [72], что обусловлено, очевидно, тем, что скорость трихлорметансульфенилиро-

вания уретана ниже скорости трихлорметансульфенилирования промежуточно образующегося N-трихлорметансульфенилуретана

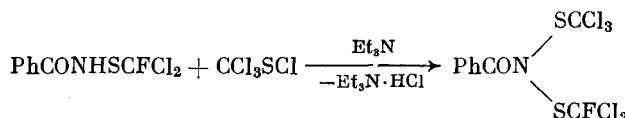


Согласно данным работы [3], дихлорфорторметансульфенилхлорид по сравнению с трихлорметансульфенилхлоридом более реакционноспособен в отношении амидов карбоновых кислот. Так, например, согласно данным патентной литературы [73], взаимодействие дихлорфорторметансульфенилхлорида с амидами карбоновых кислот в диоксане при нагревании приводит к гладкому образованию соответствующих N-ацилдихлорфорторметансульфениламидов с относительно хорошими выходами. Относительно легко также реагируют дихлорфорторметансульфенилхлорид и дифторхлорметансульфенилхлорид с амидами карбоновых кислот в диметилформамиде в присутствии пиридина при температуре $-5^\circ \text{ C} \div -3^\circ \text{ C}$ [72, 74, 75]

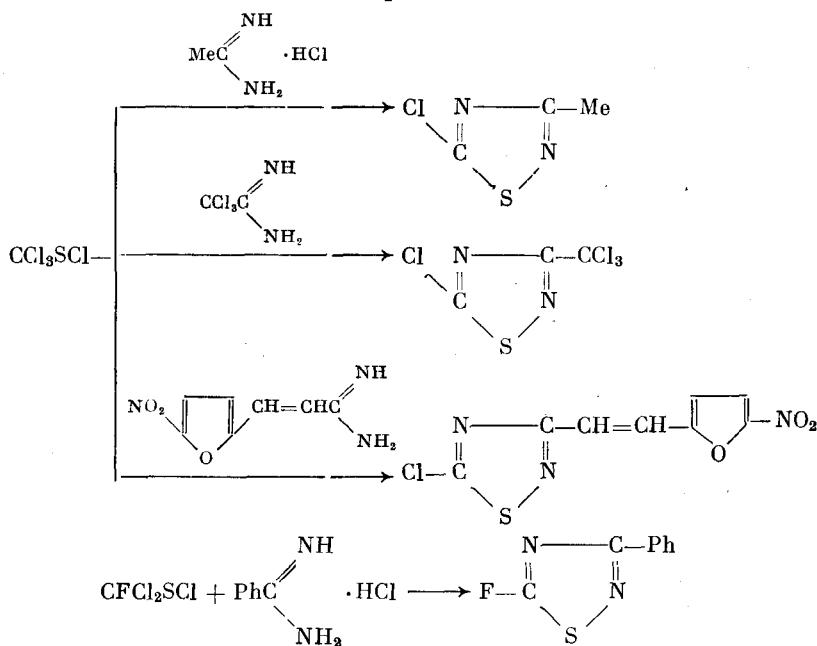


R = Me, Ph, 4-MeC₆H₅.

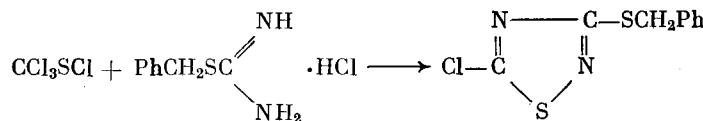
В присутствии триэтиламина N-бензоилдихлорфорторметансульфениламид реагирует с трихлорметансульфенилхлоридом с образованием N-(дихлорфорторметантио)-N-(трихлорметантио)бензамида [10]



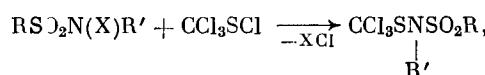
Амидины карбоновых кислот обладают более высокой реакционной способностью в отношении пергалогенметансульфенилгалогенидов чем амиды карбоновых кислот. При этом, как правило, в реакции нуклеофильного замещения принимают участие оба реакционных центра пергалогенметансульфенилгалогенида (сера и углерод), в результате чего образуются производные 1,2,4-тиадиазола [10, 77, 78]



Аналогично амидинам, с образованием производных 1,2,4-тиадиазола, реагируют и S-алкилизотиуроневые соли

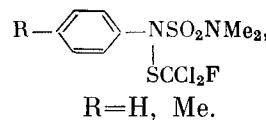


Взаимодействие с сульфамидаами. N-Замещенные амиды алкан- и арен-сульфокислот, содержащие в качестве заместителей алкильные [3, 80, 81], арильные [3, 82], ацильные [83] и аренсульфонильные [84, 85] группы относительно легко реагируют с трихлорметансульфенилхлоридом с образованием N,N-дизамещенных амидов трихлорметансульфеновой кислоты. Сульфенилирование проводят в безводных органических растворителях (бензол, толуол, хлорбензол, диэтиловый эфир и др.) в присутствии органических оснований. Иногда вместо сульфамидов применяют их натриевые, литиевые или серебряные соли

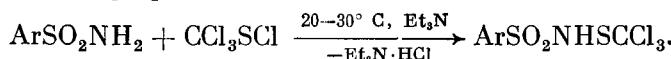


R=Alk, Ar; R'=Alk, Ar, RCO, ArSO₂, X=H, Na, Li, Ag.

Аналогично N-замещенные алкан- и аренсульфамиды, а также N,N,N'-тризамещенные сульфамиды реагируют с дихлорфторметансульфенилхлоридом, хлорбромфторметансульфенилхлоридом и дигромфторметансульфенилбромидом [3, 86]. Из образующихся в этих случаях N-пергалогенметантиосульфамидов наиболее известными являются N,N-диметил-N'-фенил-N'-фтордихлорметантиосульфамид и N,N-диметил-N'-n-толил-N'-фтордихлорметантиосульфамид, которые нашли широкое применение в качестве фунгицидных препаратов под коммерческими названиями «Эупарен» и «Эупарен-М» [118]

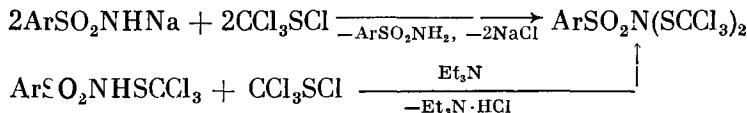


Состав и строение продуктов реакции незамещенных аренсульфамидов с трихлорметансульфенилхлоридом обусловлены условиями проведения этой реакции. Отмечается [87], что основными продуктами реакции аренсульфамидов с трихлорметансульфенилхлоридом в кипящем тетрахлорэтилене являются диарилдисульфиды, хлористый аммоний и N,N'-бис-(аренсульфонил)димины серы. Взаимодействие аренсульфамидов с трихлорметансульфенилхлоридом в безводном бензole в присутствии триэтиламина приводит к образованию N-аренсульфонилтрихлорметансульфениламидов с 40–60% выходом [88]

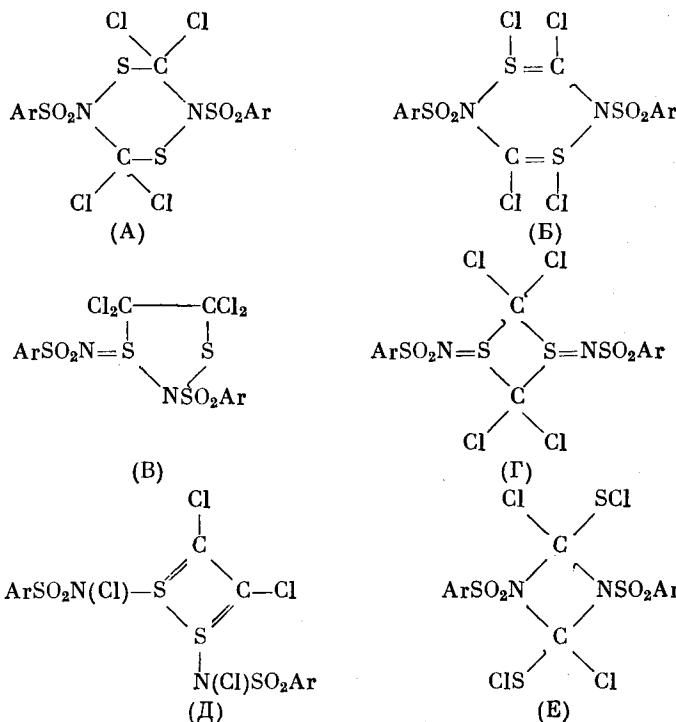


Аналогично реагируют аренсульфамиды с трихлорметансульфенилхлоридом в диметилформамиде в присутствии пиридина при температуре $-10\text{--}0^\circ \text{ C}$ [67, 89]. Взаимодействие натриевых солей аренсульфамидов с трихлорметансульфенилхлоридом в четыреххлористом углероде при температуре $-17\text{--}-10^\circ \text{ C}$ приводит к N,N-бис-(трихлорметансульфенил)аренсульфамидам, образование которых наблюдалось также при взаимодействии N-аренсульфонилтрихлорметансульфениламидов с трихлорметансуль-

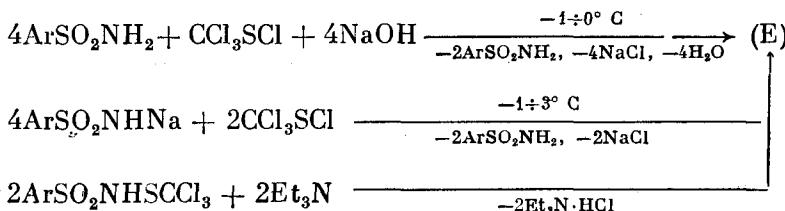
фенилхлоридом в бензole в присутствии триэтиламина [88]



В водной среде, в присутствии щелочи, взаимодействие аренсульфониламидов с трихлорметансульфенилхлоридом приводит к образованию циклических соединений, которым авторы [88, 90] на основании анализа нескольких альтернативных структур (A–E), приписали структуру 2,4-дихлор-2,4-бис-(хлортио)-1,3-бис-(аренсульфонил)-1,3-диазетидинов (структура (E))



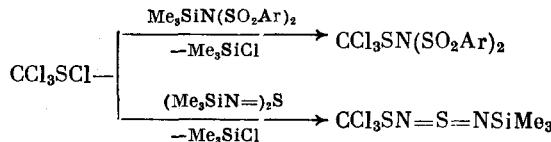
Эти соединения образуются также при взаимодействии натриевых солей аренсульфамидов с трихлорметансульфенилхлоридом в четыреххлористом углероде при температуре $-1 \div 3^\circ\text{C}$, а также при взаимодействиях N-аренсульфонилтрихлорметансульфениламидов с триэтиламином [90]



Взаимодействие с азотсодержащими гетероциклическими соединениями. Взаимодействие пергалогенметансульфенилгалогенидов с гетероциклическими соединениями, содержащими NH-связи, приводит к образованию N-пергалогенметантиопроизводных гетероциклических соединений, обладающих, как правило, биологической активностью. Особенно широкое раз-

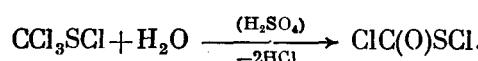
витие получили эти исследования после открытия в 1951 г. фунгицидных свойств N-трихлорметантиофтальимида и N-трихлорметантио-1,2,5,6-тетрагидрофтальимида. Сульфенилирование гетероциклических соединений, как правило, проводят в безводных органических растворителях, в присутствии органических оснований (пиридин, триэтиламин и др.). В случае сильноосновных гетероциклов, с целью акцептирования галоидводородов, используют избыток гетероциклического соединения. Гетероциклические соединения, обладающие кислотным характером, сульфенилируют в виде натриевых солей, в водных, водно-спиртовых или спиртовых растворах. Известны N-трихлорметантио производные малеинимида [72], сукцинимида и его гомологов [91], гексагидрофтальимида и его гомологов [92], пиromеллитимида [93], 2,2-дизамещенных малонимида [94], гомологов глутаримида [3], азиридина [3], капролактама [72], пирролидина [95], индола [3], изатина и его гомологов [96], пиперидина [95], пиразола и его гомологов [13], имидазола [3], гидантоина и его гомологов [99, 100], урацила [101], пищеразина [95], бензотриазола и его гомологов [3], бензо-триазин-1,2,3-она-4 [102], оксазилиденедиона-2,4 и его гомологов [103], бензоксазолона и его гомологов [3], морфолина [104], тиазолидинедиона-2,4 и его гомологов [103], бензотиазолона [3], бензизотиазолона и его гомологов [105], бензисосульфоназолона и его гомологов [3], метилтио-5-тиадиазол-1,3,4-она-2 [3], фенилтио-5-тиадиазол-1,3,4-она-2 [3], фенил-5-тиадиазол-1,3,4-тиона-2 [3], фенотиазина [3], гомологов тетрагидро-1,3-тиазина [106]. В литературе [3, 24] описаны N-дихлорфторметантио производные фталимида и тетрагидро-1,2,5,6-фталимида, гексагидрофтальимида, сукцинимида, пирролидина, гомологов изатина, имидазолиона-2, бензотриазола, бензоксазолона, 3-метиленбензимидазолона, оксиазол-1,3,4-она-2, тиазолидинедиона-2,4-бензотиазолона, бензисосульфоназолона, а также N-трифторметантио производные: N-дигромфторметантио производные, N-дихлорбромметантио производные и N-хлорбромфторметантио производные фталимида и тетрагидро-1,2,5,6-фталимида. Показано [107], что взаимодействие трихлорметансульфенилхлорида с уротропином, в зависимости от вида применяемого растворителя, может приводить к различным продуктам. Так, например, в спирте образуется 1,3-бис-(трихлорметансульфенил)гексагидро-1,3,5-триазин, тогда как в диметоксистане – 3,7-бис-трихлорметансульфенил-1,3,5,7-тетраазабицикло[3,3,1] nonан.

Взаимодействие с другими N-нуклеофилами. Взаимодействие трихлорметансульфенилхлорида с N-(триметилсилил)-бис-(аренсульфонил)имидом [85] и N,N'-бис-(триметилсилил)диимином серы [108] сопровождается вытеснением триметилсилильной группы у атома азота трихлорметансульфенильной

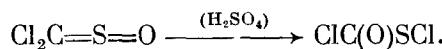


б) Реакции с О-нуклеофилами

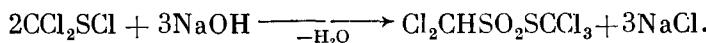
Гидролиз. Трихлорметансульфенилхлорид относительно устойчив к гидролизу и может перегоняться с водяным паром без разложения. Его частичный гидролиз в концентрированной серной кислоте в присутствии рассчитанного количества воды протекает с образованием хлоркарбонилсульфенилхлорида [7, 8]



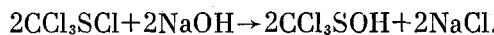
Установлено [109], что промежуточным в этой реакции является дихлорсульфин, легко перегруппировывающийся в концентрированной серной кислоте в хлоркарбонилсульфенилхлорид



Гидролиз трихлорметансульфенилхлорида в присутствии щелочи может приводить, в зависимости от количества последней, к трихлорметантиоловому эфиру дихлорметансульфокислоты [110] или к натриевой соли дихлорметансульфокислоты [111]. Образование трихлорметантиолового эфира дихлорметансульфокислоты происходит в результате следующего превращения:



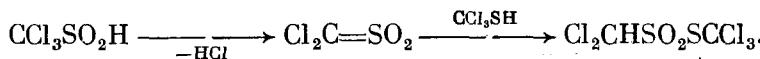
Предполагается [110], что в этой реакции сначала происходит гидролиз трихлорметансульфенилхлорида с участием атома серы



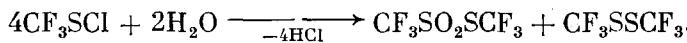
Затем происходит диспропорционирование неустойчивой трихлорметансульфеновой кислоты в трихлорметансульфновую кислоту и трихлорметантиол



В свою очередь трихлорметансульфновая кислота в результате элиминирования хлористого водорода превращается в дихлорсульфон, который в результате присоединения трихлорметантиола превращается в трихлорметантиоловый эфир дихлорметансульфокислоты

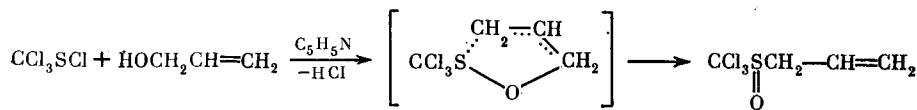


Избыток щелочи, очевидно, приводит к расщеплению трихлорметантиолового эфира дихлорметансульфокислоты, одним из продуктов которого является натриевая соль дихлорметансульфокислоты, что и наблюдалось в работе [111]. Контролируемый гидролиз трифторметансульфенилхлорида в присутствии щелочи [112] приводит к образованию трифторметантиолового эфира трифторметансульфокислоты и гексафтордиметилдисульфида

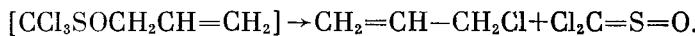


Взаимодействие со спиртами и фенолами. Взаимодействие пергалогенметансульфенилгалогенидов со спиртами и фенолами приводит к образованию алкиловых и ариловых эфиров пергалогенметансульфеновых кислот. В литературе описаны эфиры трихлорметансульфеновой [3, 112–116], дихлорфторметансульфеновой [3] и трифторметансульфеновой [3] кислот. Сульфенилирование спиртов проводят в избытке спирта или в других органических растворителях в присутствии пиридина или триэтиламина. Сульфенилирование фенолов или нафтоллов лучше проводить в виде натриевых солей, что исключает конкурирующую реакцию электрофильного замещения атомов водорода бензольного ядра [117, 118]. Введение в реакцию с трихлорметансульфенилхлоридом вместо спиртов их алкоголятов, особенно в случае избытка последних, приводит к образованию алкилортокарбонатов [119]. При взаимодействии трихлорметансульфенилхлорида с аллиловым спиртом образующийся аллиловый эфир трихлорметансульфеновой кислоты в результате [2, 3]-сигматроп-

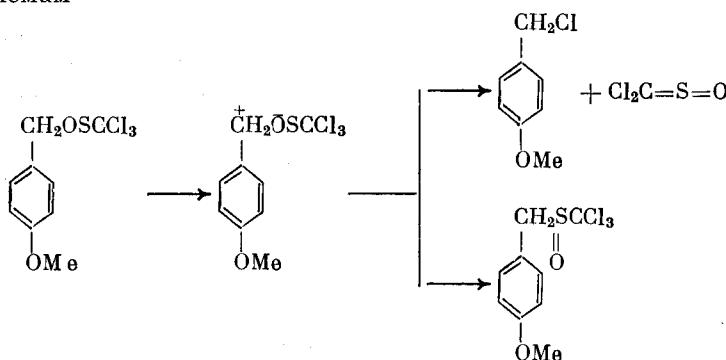
пой перегруппировки превращается в трихлорметилаллилсульфоксид [120–123]:



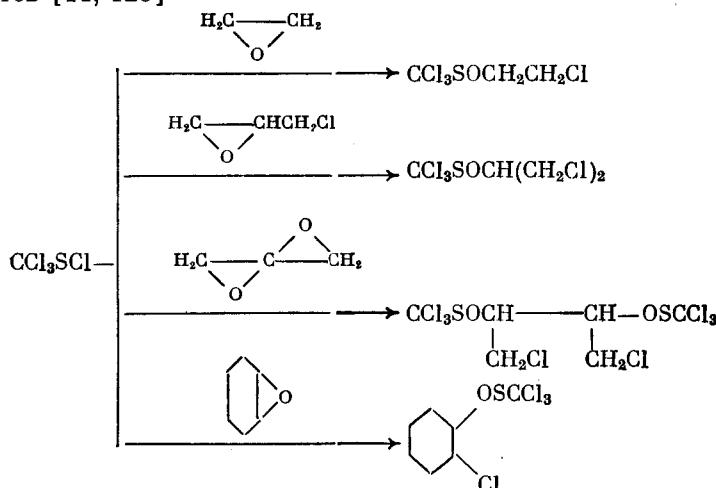
При более высокой температуре перегруппировка аллилового эфира трихлорметансульфеновой кислоты протекает без 1,3-аллильного сдвига с образованием хлористого аллила и дихлорсульфина



Аналогичную перегруппировку претерпевают пропаргиловые эфиры трихлорметансульфеновой кислоты [63]. Отмечается [123], что бензиловый эфир трихлорметансульфеновой кислоты является относительно устойчивым, тогда как анизовы эфиры перегруппировываются в сульфоксиды в гексане уже при 20° С. В хлороформе при взаимодействии трихлорметансульфенилхлорида с *n*-анизовым спиртом образуются *n*-анизилхлорид и дихлорсульфин и, как установили авторы [123] трихлорметан-*n*-анизовы сульфоксид не является промежуточным в этом процессе. Авторы [124] полагают, что обе перегруппировки анизовы эфиров протекают по механизму ионизации — рекомбинации по независимым схемам



При взаимодействии трихлорметансульфенилхлорида с 1,2-эпоксидами происходит *транс*-раскрытие кольца с образованием β -хлоралкилсульфенатов [11, 125]

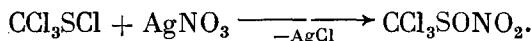


Взаимодействие с солями органических и минеральных кислот. Взаимодействие трихлорметансульфенилхлорида с серебряными [3, 11] и натриевыми [125, 126] солями карбоновых кислот приводит к образованию смешанных ангидридов трихлорметансульфеновой и карбоновых кислот

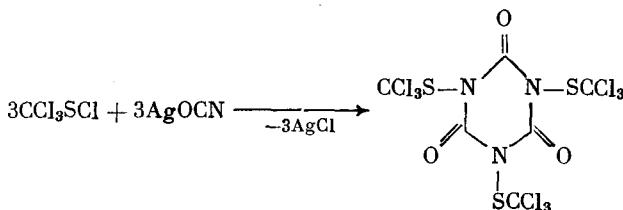


R=Me, Ph, CF₃, *n*-MeCONHC₆H₄; M=Ag, Na.

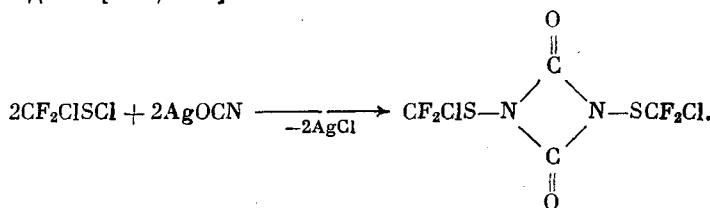
Трифторметансульфенилхлорид реагирует с серебряными солями карбоновых кислот неоднозначно; его реакция с серебряной солью трифторуксусной кислоты приводит к смешанному ангидриду трифторуксусной и трифторметансульфеновой кислот, тогда как в случае реакции с серебряными солями дифторхлоруксусной и пентафторбензойной кислот образуется смесь различных продуктов [11, 127]. Реакция трихлорметансульфенилхлорида с нитратом серебра приводит к образованию трихлорметансульфенилнитрата [128].



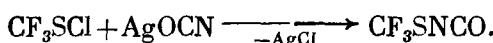
Изоцианат серебра реагирует с пергалогенметансульфенилгалогенидами с переносом реакционного центра, т. е. с участием в нуклеофильной атаке не атома кислорода, а атома азота. При этом характер продуктов этой реакции обусловлен видом пергалогенметансульфенилгалогенида. Так, например, продуктом реакции трихлорметансульфенилхлорида с изоцианатом серебра является 2,4,6-триоксо-1,3,5-тристрихлорметансульфенил-1,3,5-триазин, который образуется в результате тримеризации неустойчивого трихлорметансульфенилизоцианата [129].



Дифторхлорметансульфенилхлорид реагирует с изоцианатом серебра с образованием 1,3-бис-(дифторхлорметансульфенил)-2,4-диоксо-1,3-диазетидина [130, 131].



Взаимодействие трифторметансульфенилхлорида с изоцианатом серебра приводит к относительно стабильному трифторметансульфенилизоцианату [130, 131]



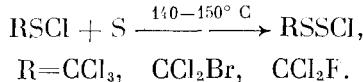
Взаимодействие с другими О-нуклеофилами. Показано [132], что взаимодействие трихлорметансульфенилхлорида с N,N-диацилгид-

роксиламином приводит к образованию N,N-диацил-O-(трихлорметилтио) гидроксиламина

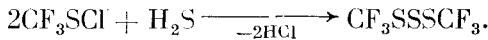


в) Реакции с S-пуклеофилами

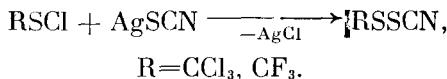
Взаимодействие с неорганическими серосодержащими реагентами. Пергалогенметансульфенилгалогениды реагируют в присутствии триэтилфосфата с элементарной серой с образованием пергалогенметантиосульфенилгалогенидов [8]



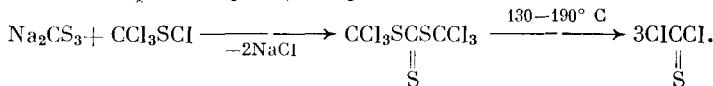
Взаимодействие трифторметансульфенилхлорида с сероводородом приводит к образованию гексафтордиметилтристильтида [133, 134]



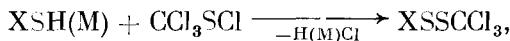
В отличие от изоцианата серебра, изотиоцианат серебра реагирует с пергалогенметансульфенилгалогенидами с участием не атома азота, а атома серы [11, 135].



Аналогично с пергалогенметансульфенилгалогенидами реагирует изоселеноцианат серебра [11]. Взаимодействие трихлорметансульфенилхлорида с тритиокарбонатом натрия приводит к образованию *бис*-(трихлорметансульфенил) тритиокарбоната, который при нагревании превращается в тиофосген [136, 137]



Взаимодействие с соединениями, содержащими тиольные и тионные группы. Трихлорметансульфенилхлорид относительно легко реагирует с соединениями, содержащими тиольную или тиолятную группы с образованием несимметричных дисульфидов [119, 137–149]



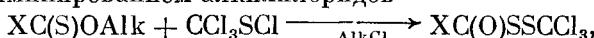
X=Alk, Ar, Het, HOCH₂CH₂, MeC(O)OCH₂CH₂,

ROC(S), RSC(O), NH₂C(O), RNHC(O), R₂NC(O),

PhC(S), (RO)₂P(O), (RO)₂P(S), (RS)₂P(S),

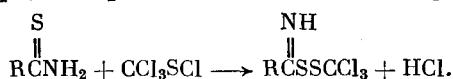
Et₂NC₂H₄; M=Na, MgBr.

В отличие от дитиобензойной кислоты, образующей с трихлорметансульфенилхлоридом несимметричный дисульфид [137], тиобензойная кислота реагирует с трихлорметансульфенилхлоридом с образованием гексахлордиметилдисульфида и дibenзоилдисульфида [150]. Эфиры O-алкилтиокарбаминовой [151] и O,S-диалкилксантогеновой [152] кислот реагируют с трихлорметансульфенилхлоридом с участием тионной серы и элиминированием алкилхлоридов

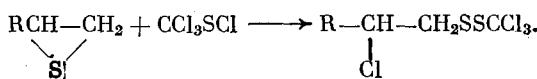


X=R₂N, RS.

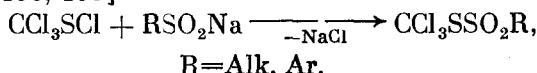
С участием тионной серы и образованием несимметричных дисульфидов реагируют с трихлорметансульфенилхлоридом также тиоамиды [150, 153], тогда как реакция тиомочевины и ее производных с трихлорметансульфенилхлоридом протекает более сложно [154, 155]



При взаимодействии трихлорметансульфенилхлорида с тиранами происходит *транс*-раскрытие цинка и образование β -хлоралкилтрихлорметилдисульфидов [156, 157]



Взаимодействие с сульфиновыми кислотами и их производными. Взаимодействие трихлорметансульфенилхлорида с натриевыми солями сульфиновых кислот приводит к трихлорметилтиоловым эфирам сульфокислот [158, 159]

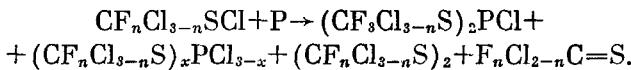


Арилтиоловые эфиры сульфиновых кислот реагируют с трихлорметансульфенилхлоридом с образованием смеси различных продуктов [160]

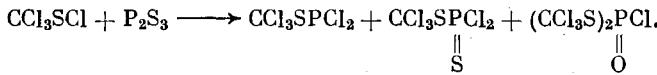


г) Реакции с Р-нуклеофилами

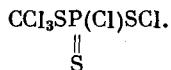
Взаимодействие с неорганическими фосфорсодержащими реагентами. Пергалогенметансульфенилгалогениды уже при -80°C реагируют с белым фосфором в безводном сероуглероде, образуя главным образом 3,3-бис-(тригалогенметилтио)хлорфосфиты [161]. Отмечалось также образование и других продуктов, количество которых обусловлено видом пергалогенметансульфенилгалогенида



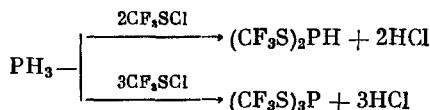
Взаимодействие трихлорметансульфенилхлорида с трисульфидом фосфора при 80°C приводит к смеси нескольких продуктов: 3-(трихлорметилтио)дихлорфосфита, 3-(трихлорметил)дитиохлорфосфата и 3,3-бис-(триметилтио)хлорфосфата [162]



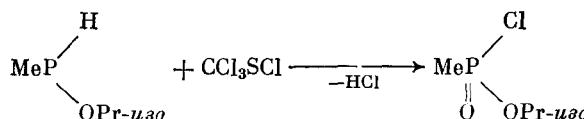
Основным продуктом реакции трихлорметансульфенилхлорида с пентасульфидом фосфора [8] является S-трихлорметил-S-хлортритиохлорфосфат



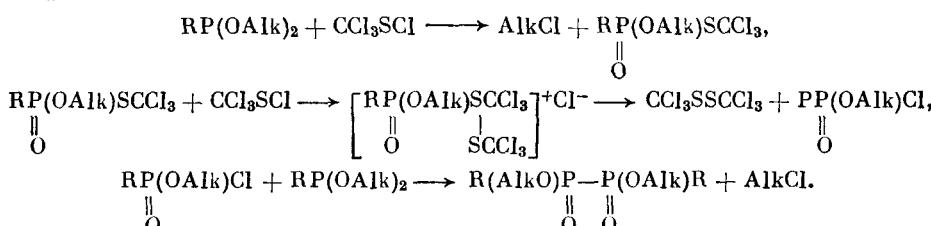
Трифторметансульфенилхлорид легко реагирует с фосфином с образованием, в зависимости от соотношения реагентов, *бис*-(трифторметилтио)фосфина или *трист*-(трифторметилтио)фосфина [50]



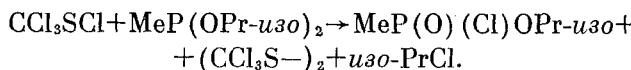
Основными продуктами реакции О-изопропилметилфосфонита с трихлорметансульфенилхлоридом является О-изопропилметилхлорфосфонат и тиофосген [163]



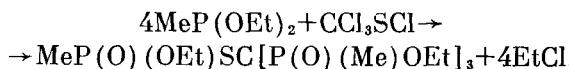
Реакция трихлорметансульфенилхлорида с диалкиловыми эфирами алкилфосфонистых кислот протекает более сложно с образованием смеси различных продуктов [164]. Как полагают авторы [164], на первой стадии этой реакции диалкиловые эфиры алкилфосфонистых кислот реагируют с трихлорметансульфенилхлоридом по типу перегруппировки Арбузова с образованием галогеналкила и О-алкил-S-трихлорметилалкилтиофосфоната, который далее реагирует с избытком трихлорметансульфенилхлорида с образованием других продуктов реакции



Более детально этот процесс исследовался на примере реакции трихлорметансульфенилхлорида с диэтиловым и дизопропиловым эфирами метилфосфонистой кислоты [163]. Авторы [163] пришли к выводу, что направление этой реакции зависит от соотношения реагентов, порядка их смешения и строения исходного эфира. Так, например, при прибавлении дизопропилового эфира метилфосфонистой кислоты к трихлорметансульфенилхлориду в соотношении 1:1 при -50°C образуется смесь продуктов, из которой выделены хлорангидрид О-изопропилметилфосфоновой кислоты, гексахлордиметилдисульфид и хлористый изопропил

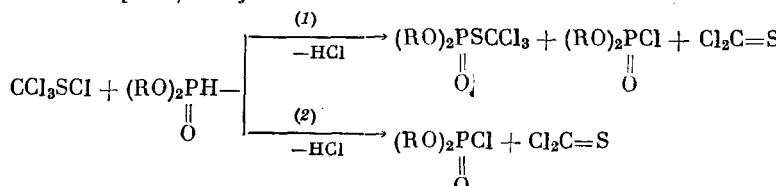


При прибавлении 1 моля трихлорметансульфенилхлорида к 4 молям диэтилового эфира метилфосфонистой кислоты образуется с 80%-ным выходом продукт замещения всех четырех атомов хлора

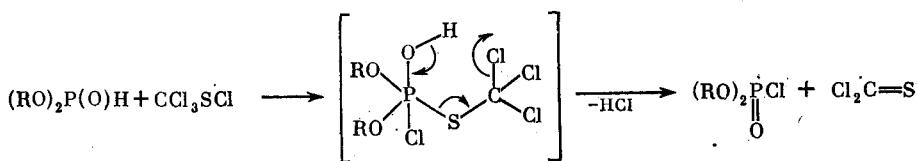


Как полагают авторы монографии [165], в случае дизопропилового эфира метилфосфонистой кислоты реакция по трихлорметансульфенильной группе не имеет места из-за стерических препятствий.

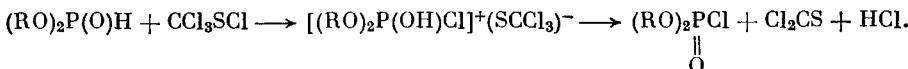
Взаимодействие с диалкил и триалкилфосфитами. Трихлорметансульфенилхлорид реагирует с диалкилфосфитами по двум альтернативным направлениям [166, 167]



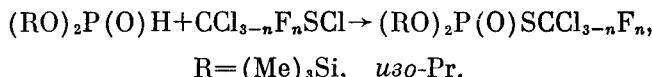
Образование продуктов второго направления объясняют [166] тем, что сначала образуется фосфоран, распадающийся по шестицентровому механизму



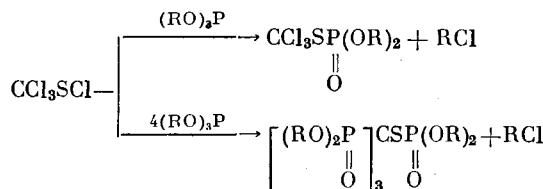
В другой работе [168] образование продуктов второго направления объясняют распадом промежуточной соли, образующейся в результате атаки диалкилфосфита на атом хлора трихлорметансульфенилхлорида



Показано [169], что при взаимодействии других пергалогенметан-сульфенилгалогенидов с диалкилфосфитами образуются соответствующие O,O' -диалкил-*S*-тригалогенметилтиофосфаты в смеси с продуктами других направлений и исходными веществами, которые нельзя отделить перегонкой из-за термической нестабильности основных продуктов. Однако взаимодействие тех же сульфенилхлоридов с бис-(trimетилсилил)фосфитом или диизопропилфосфитом в безводном бензоле или толуоле при комнатной температуре и соотношении реагентов 2:1 приводит к соответствующим *S*-тригалогенметилтиофосфатам, образующимся с количественным выходом.

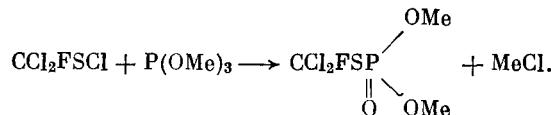


Результаты этой работы дали основания авторам [165] предположить, что образование продуктов второго направления реакции трихлорметансульфенилхлорида с диалкилфосфитами может происходить не в процессе взаимодействия реагентов, а уже в ходе дальнейшей обработки. Неоднозначно реагируют пергалогенметансульфенилгалогениды и с триалкилфосфитами. Так, например, в работах [170–174] отмечается, что реакция трихлорметансульфенилхлорида с триалкилфосфитами в зависимости от соотношения реагирующих веществ приводит к различным продуктам, в том числе и к соединениям с тремя фосфорильными группами

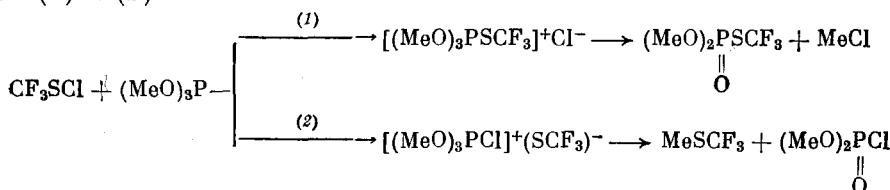


Однако в более поздней работе [175] на основании анализа данных спектров ПМР возможность образования соединений с тремя фосфорильными группами у одного атома углерода ставится под сомнение. Дихлорфторметансульфенилхлорид реагирует с триметилфосфитом по механизму перегруппировки Арбузова с образованием O, O' -диметил- S -ди-

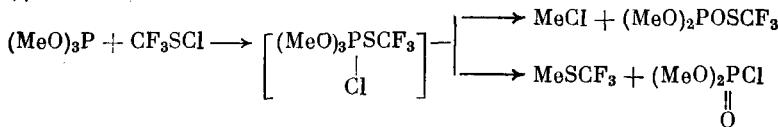
хлорфторметилтиоfosфата и хлористого метила [176]



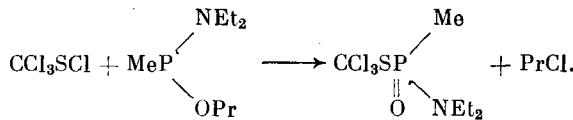
Взаимодействие трифторметансульфенилхлорида с trimетилфосфитом [177] приводит к образованию смеси четырех веществ, которые образуются попарно в результате нуклеофильной атаки фосфита как по атому серы, так и по атому хлора, с реализацией двух альтернативных схем (1) и (2)



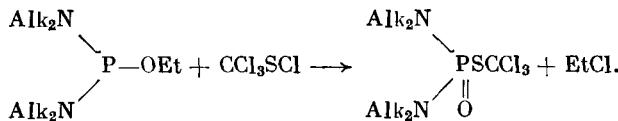
Авторы [177] однако не исключают возможность образования в качестве промежуточного соединения пентакоординационного фосфата, которое затем отщепляет хлористый метил или метилтритиометилсульфид



Взаимодействие с амидоэфирами алкилфосфонистых кислот, диаминоалкилфосфитами и диамидофосфитами. Трихлорметансульфенилхлорид реагирует с диэтиламилопропиловым эфиром метилфосфонистой кислоты по механизму перегруппировки Арбузова [164].

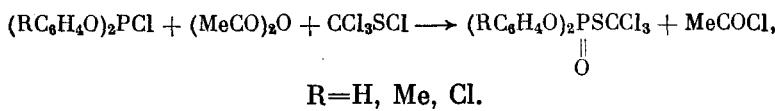


Аналогично трихлорметансульфенилхлорид реагирует с диаминоалкилфосфитами [3]

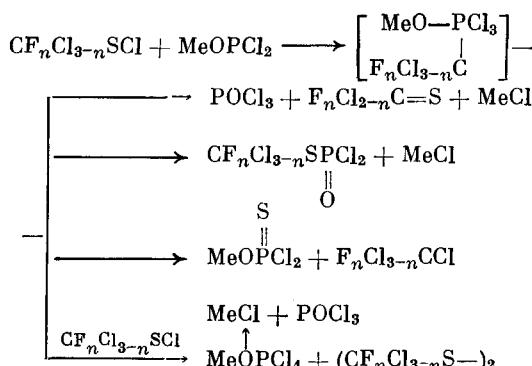


С тетраалкилдиамилофосфитами пергалогенметансульфенилгалогениды реагируют с образованием тетраалкилдиамило-S-тригалогенметилтиоfosфатов [176].

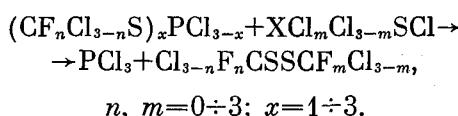
Взаимодействие с хлорфосфитами и хлортиофосфитами. При последовательном действии на диарилхлорфосфиты уксусного ангидрида и трихлорметансульфенилхлорида образуются O,O'-диарил-S-трихлорметилтиоfosфаты, обладающие свойствами пестицидов и присадок к смазочным маслам [178]



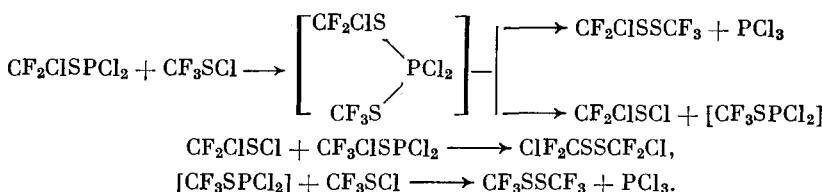
Главными продуктами реакции пергалогенметансульфенилхлоридов $\text{CF}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SCl}$ ($n=0\div 3$) с алкилдихлорфосфитами при $-30\div 20^\circ\text{C}$ являются S-тригалогенметилдихлортиофосфаты, образующиеся с выходом 50% [162]. Помимо этих соединений образуются также О-алкилдихлортиофосфаты, хлорокись фосфора, алкилхлориды, бис-(тригалогенметил) дисульфиды, галогенметаны ($\text{CF}_n\text{Cl}_{4-n}$) и дигалогенангидриды тиоугольной кислоты ($\text{F}_n\text{Cl}_{2-n}\text{C=S}$, $n=0\div 2$), качество которых варьируется в зависимости от соотношения атомов хлора и фтора в молекуле сульфенилхлорида. Так, например, отмечается, что при последовательном переходе от трифторметан — к трихлорметансульфенилхлориду происходит увеличение выхода О-алкилдихлортиофосфатов и уменьшение выхода соответствующих дисульфидов. С помощью спектроскопии ЯМР (^{31}P , ^{19}F) на примере реакции трихлорметансульфенилхлорида с метилдихлорфосфитом показано [162] образование промежуточного нестабильного фосфорана, дальнейшее превращение которого хорошо объясняет образование всех продуктов реакции алкилдихлорфосфитов с пергалогенметансульфенилхлоридами



При взаимодействии пергалогенметансульфенилхлоридов с S-(тригалогенметил)хлортиофосфитами при температуре 22–70° С происходит разрыв всех P–S-связей и образование несимметричных дисульфидов и треххлористого фосфора [162].



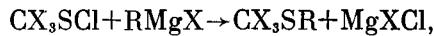
Отмечается также образование небольшого количества симметричных дисульфидов и второго сульфенилхлорида, что объясняется образованием промежуточного фосфорана с двумя пергалогенметантиогруппами



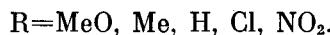
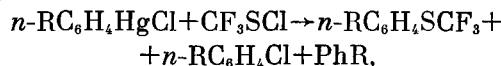
д) Реакции с С-нуклеофилами

Взаимодействие с металлоорганическими соединениями. Пергалогенметансульфенилгалогениды энергично реагируют с магнийорганическими соединениями.

скими соединениями по механизму нуклеофильного замещения атома галогена у атома серы углеводородным радикалом

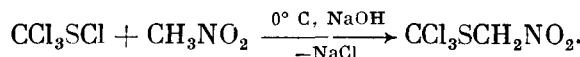


При этом, как правило, образуется небольшое количество (до 15%) галогенуглеводородов, что затрудняет выделение образующихся сульфидов. Описаны реакции трихлорметансульфенилхлорида с этилмагний-бромидом [179], а также трифторметансульфенилхлорида с магнийгалогеналкинами [180] и магнийгалогенарилами [181]. Аналогично магнийорганическим соединениям реагируют с трифторметансульфенилхлоридом ртутьорганические соединения [182]. При этом одновременно с замещением атома хлора у атома серы на углеводородный радикал происходит замена галоидртутного фрагмента на хлор, а также демеркурирование

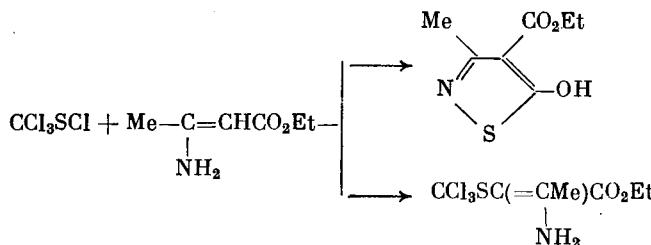


Электроноакцепторные группы R способствуют образованию трифторметилтиопроизводных, тогда как электронодонорные — галогенпроизводных.

Взаимодействие с CH-кислотами и их анионами. Пергалогенметансульфенилгалогениды относительно легко реагируют с соединениями, имеющими активные метильные, метиленовые или метиновые группы с образованием соответствующих сульфидов. Так, например, трихлорметансульфенилхлорид на холоде реагирует в водно-щелочной среде с нитрометаном с образованием трихлорметилнитрометансульфида [182]

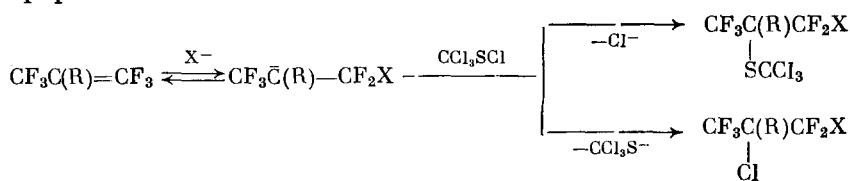


В нуклеофильной атаке на атом серы трихлорметансульфенилхлорида, при его взаимодействии с этиловым эфиром β -аминокротоновой кислоты, в зависимости от условий может принимать участие аминогруппа [183] или метиновая группа [184]

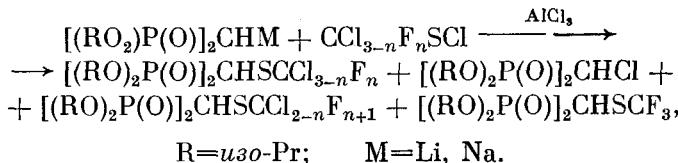


Показано [185], что трифторметансульфенилирование CH-кислот $RCXCH_2R'$ $X=O, NH; R=Ph, Me; R'=CONH_2, CN, C(S)NHC_6H_4Br-4$ в безводном хлороформе при температуре $0-20^\circ C$ протекает селективно по α -углеродному атому. Взаимодействие пергалогенметансульфенилгалогенидов с C-анионами, генерированными различными способами, протекает по двум альтернативным направлениям: с образованием продуктов C-сульфенилирования и C-хлорирования. Так, например, взаимо-

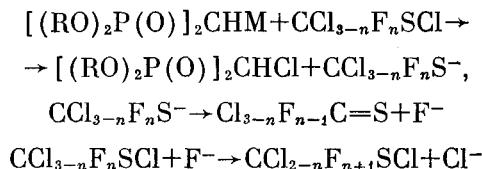
действие трихлорметансульфенилхлорида с карбанионами, генерированными присоединением фтор- или хлоранионов по кратной связи фторолефинов, приводит к образованию продуктов С-сульфенилирования и С-хлорирования



В работе [187] исследовано взаимодействие пергалогенметансульфенилхлоридов с анионами тетраалкилметиленфосфонатов, генерированными действием бутиллития, гидрида натрия или металлического натрия на тетраалкилметиленфосфонаты. Установлено, что в присутствии AlCl_3 или в отсутствие его наблюдается образование продуктов сульфенилирования и хлорирования. При этом в случае дихлорфтор- и дифторхлорметансульфенилхлоридов образуются также продукты сульфенилирования, в которых тригалогенсульфенильные группы обогащены фтором по сравнению с таковыми в исходных сульфенилхлоридах

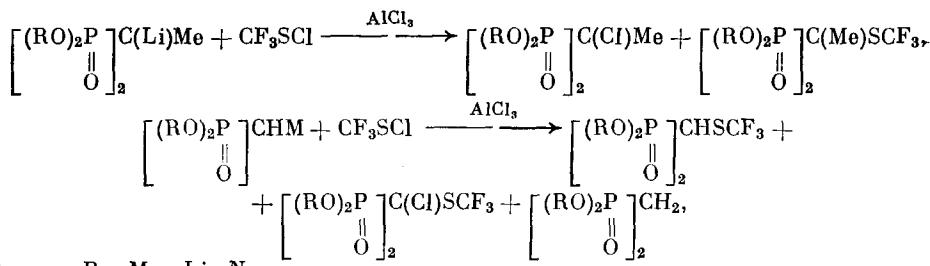


Образование продуктов с обогащенной фтором тригалогенметансульфенильной группой происходит, как считают авторы [187], в результате замещения атомов хлора на фтор в исходном сульфенилхлориде, а не в продуктах сульфенилирования. При этом в качестве фторирующего агента выступает фторид-анион, появляющийся при распаде тригалогенметилтио-аниона, побочного продукта хлорирования аниона тетраалкилметилендиfosфоната



Доля продуктов хлорирования повышается в последовательности $\text{CF}_3\text{SCl} < \text{CF}_2\text{ClSCl} \ll \text{CFCl}_2\text{SCl}$, что объясняется в работах [165, 187] увеличением в этом ряду стерических препятствий нуклеофильной атаке карбанионом атома серы. В пользу такого объяснения свидетельствует и образование в реакции с трифторметансульфенилхлоридом продукта замещения второго атома Н метиленовой группы на хлор, а не вторую трифторметантиогруппу, а также то, что при взаимодействии литиевого производного тетраизопропилэтилidenдиfosфоната с трифторметансульфенилхлоридом в присутствии хлорида алюминия образуются продукты хлорирования и сульфенилирования в соотношении 2:1, тогда как в случае аниона тетраизопропилметилендиfosфоната в тех же условиях соотношение трифторметилтиометилен- и хлор(трифторметил-

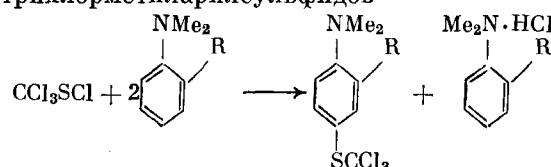
тио)метилендифосфонатов составляет 4,6 : 1



R = *iso*-Pr; M = Li, Na.

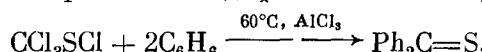
2. Реакции электрофильного замещения

Пергалогенметансульфенилхлориды реагируют с ароматическими соединениями по механизму электрофильного замещения *S_E2* с образованием тригалоидметиларилсульфидов. Относительно легко протекают реакции с производными бензола и нафталина, содержащими электронодонорные заместители [N(CH₃)₂, OH, OCH₃ и др.], тогда как другие ароматические соединения реагируют с пергалогенметансульфенилгалогенидами в жестких условиях в присутствии катализаторов. Так, например, трихлорметансульфенилхлорид относительно легко реагирует с диметиланилином [188] и его производными [189] с образованием соответствующих трихлорметиларилсульфидов

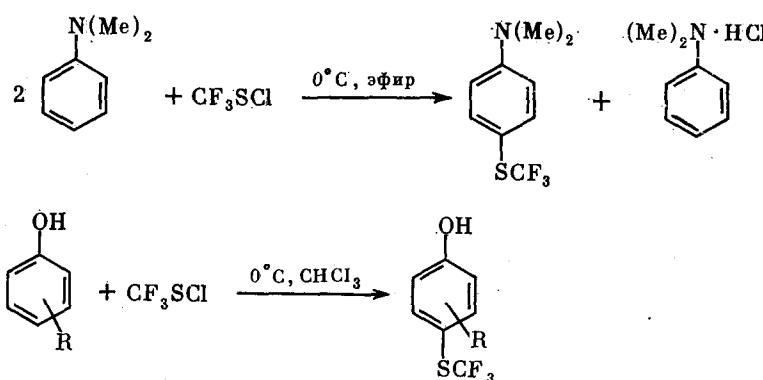


R = H, Me; MeO, MeCOO, PhCH₂O.

С бензолом в присутствии AlCl₃ трихлорметансульфенилхлорид реагирует аномально с образованием дифенилтиоокетона [190]

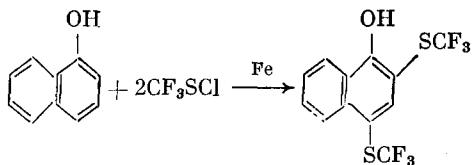


Механизм этой реакции авторы [190] не исследовали, однако не исключено, что промежуточным в этой реакции является тиофосген, который, как известно [45], реагирует с бензолом в присутствии AlCl₃, с образованием дифенилтиоокетона. Трифторметансульфенилхлорид реагирует с диметиланилином [117], а также с фенолом и его гомологами [118, 191] уже при 0° С. При этом трифторметилтиогруппа направляется в орто- и пара- положения к заместителю

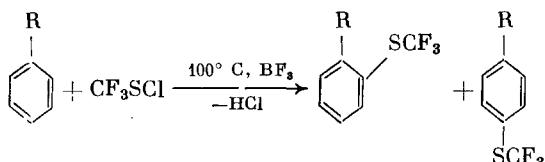


R = H, 2-Me, 3-Me, 2-OH

С α -нафтолом трифторметансульфенилхлорид реагирует в присутствии железа с образованием 2,4-бис-(трифторметилтио)нафтола [118]

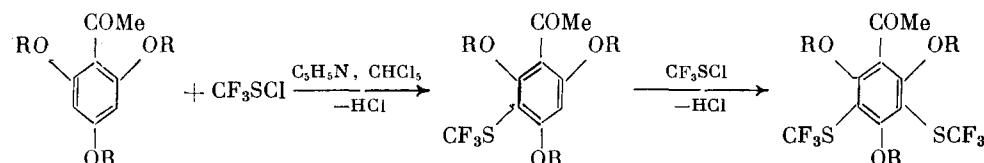


Трифторметансульфенилхлорид в присутствии BF_3 реагирует с бензолом и толуолом при 100°C в автоклаве с образованием трифторометилфенилсульфида и смеси 2- и 4-толилтрифторометилсульфидов

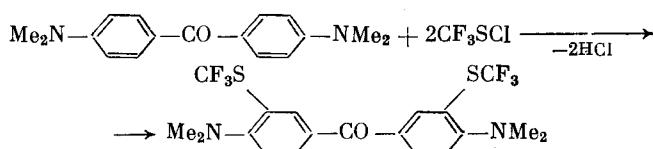


$\text{R} = \text{H, Me}$,

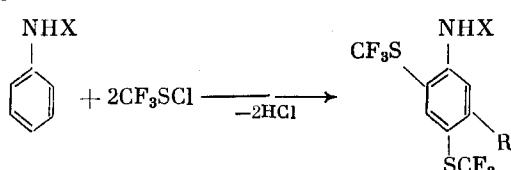
Более эффективным катализатором реакции трифторметансульфенилирования бензола является трифторметансульфокислота, применение которой позволяет снизить температуру этой реакции до 20°C [192]. Введение второй трифторметантиогруппы в бензольное ядро затруднено даже в присутствии трифторметансульфокислоты. С хлорбензолом трифторметансульфенилхлорид реагирует в жестких условиях с образованием двух изомеров — *n*-хлор- и *o*-хлорфенилтрифторометилсульфидов [192]. Однако если в молекуле бензола наряду с электроноакцепторными группами (MeCO , PhCO , MeOCO , $\text{C}(\text{O})\text{H}$), имеются электронодонорные группы (OH , OMe , NMe_2), то в зависимости от условий, вступает одна, а в присутствии порошка железа — две или даже три трифторометилтиогруппы [191, 193]



$\text{R} = \text{H, Me}$,

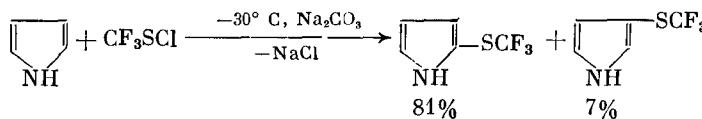


Производные анилина и ацетанилида, содержащие в мета-положении электронодонорные группы OH или OMe также легко реагируют с трифторметансульфенилхлоридом с образованием бис-трифторометантиопроизводных [194]

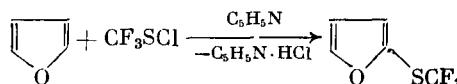


$\text{R} = \text{OH, OMe}$; $\text{X} = \text{H, MeCO}$.

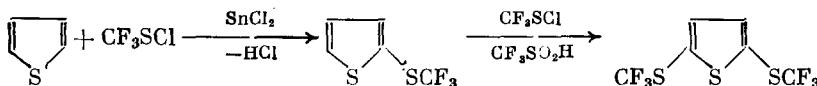
Установлен [193, 195–198] ряд закономерностей электрофильного замещения атомов водорода трифторометилтиогруппой в гетероциклах. Так, например, пиррол уже при -30°C реагирует с трифторометансульфенилхлоридом с образованием 2-трифторометилтиопиррола и небольшого количества 3-трифторометилтиопиррола [193]



В таких же условиях трифторометансульфенилхлорид реагирует с индолом с образованием 3-трифторометилтиоиндола [193]. В присутствии трифторометансульфокислоты в пиррольном цикле можно заместить два, три и даже четыре атома водорода на трифторометантиогруппу [195, 196]. С фураном трифторометансульфенилхлорид реагирует в присутствии пиридина, с образованием 2-трифторометилтиофурана [197]



С тиоференом, в зависимости от применяемого катализатора, трифторометансульфенилхлорид образует 2-трифторометилтиоферен или 2,5-бис-(трифторометилтио)тиоферен [193, 197, 198]

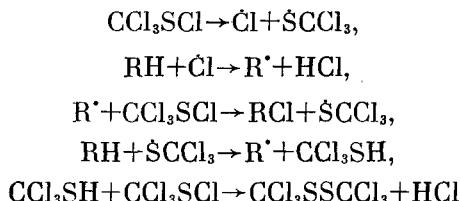


3. Реакции радикального замещения

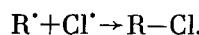
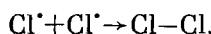
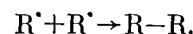
Пергалогенметансульфенилгалогениды реагируют с парафинами и циклопарафинами по механизму радикального замещения атома водорода атомом галогена. Так, например, трихлорметансульфенилхлорид реагирует в присутствии катализаторов радикальных процессов или при УФ-облучении с циклогексаном [199], *n*-гексаном [199], *n*-гептаном и другими насыщенными углеводородами [200–204] с образованием соответствующих галогенипроизводных и гексахлордиметилдисульфида

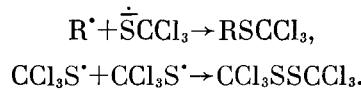


Предложен [199] механизм радикального хлорирования углеводородов трихлорметансульфенилхлоридом, включающий генерирование трифторометилтиорадикала, который выступает в качестве переносчика цепи



Обрыв цепи может происходить в результате следующих процессов



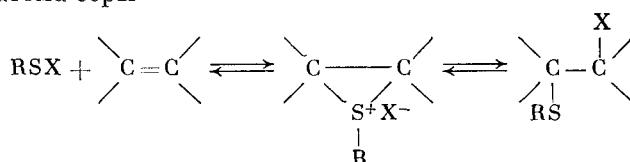


В работе [201] методом газовой хроматографии изучен состав смеси продуктов, образующихся при хлорировании *n*-гептана хлором и трихлорметансульфенилхлоридом. Отмечается, что трихлорметансульфенилхлорид обладает большей избирательностью по сравнению с хлором. Аналогично трихлорметансульфенилхлориду реагирует с насыщенными углеводородами трифторметансульфенилхлорид [199, 203, 205].

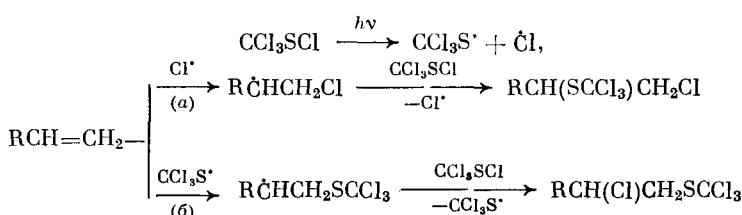
4. Реакции присоединения

а) Присоединение к кратным связям $\text{C}=\text{C}$ и $-\text{C}\equiv\text{C}-$

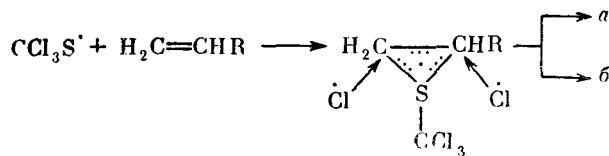
В отличие от алкансульфенилгалогенидов, пергалогенметансульфенилгалогениды с трудом реагируют с олефинами с образованием β -галогенированных сульфидов, содержащих тригалогенметильную группу. Так, например, трихлорметансульфенилхлорид реагирует с циклогексеном только при длительном нагревании при 120° С [206]. Еще хуже трихлорметансульфенилхлорид реагирует с хлористым аллилом, а к пропилену присоединяется только при температуре 100–110° С и давлении 100 атм. К бицикло[2,2,1]гептену трихлорметансульфенилхлорид присоединяется при 100° С по ионному механизму с образованием *транс*-2-эндохлор-3-экзотрихлорметиlobицикло[2,2,1]гептана [207]. Присоединение трихлорметансульфенилхлорида к 2,3-дигидрофурану протекает только в присутствии концентрированной соляной кислоты [208]. Трифторметансульфенилхлорид присоединяется к хлористому винилу также в жестких условиях [209, 210]. Считают [45], что присоединение сульфенилгалогенидов к алкенам протекает по механизму *Ad_E2*, включающему образование в качестве интермедиата эписульфониевого иона, термическая стабильность которого, а следовательно, и энергетическая выгодность обусловлены характером группы R у атома серы



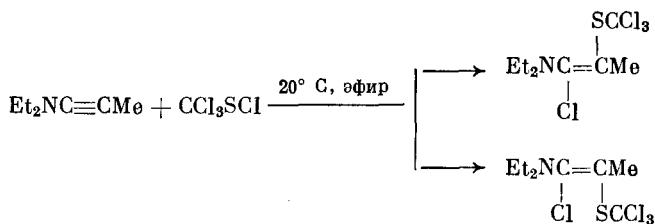
Сильные электроноакцепторные группы, каковыми являются трихлор- и трифторметильная группы, понижают стабильность, а следовательно, и термодинамическую выгодность эписульфониевого иона, что затрудняет процесс его образования, а следовательно, и реакцию присоединения. Свободнорадикальное присоединение трихлорметансульфенилхлорида к циклогексену, *n*-гексену, аллилхлориду, стиролу [211], арилвиниловым эфирам [212] протекает легко в присутствии УФ-света. При этом присоединение протекает в зависимости от вида олефина по двум альтернативным направлениям; с участием хлоррадикала или трихлорметилтиорадикала



Согласно данным работы [211] присоединение трихлорметансульфенилхлорида к стиролу, *n*-тексену и аллилхлориду протекает по схеме (а), тогда как присоединение трихлорметансульфенилхлорида к арилвиниловым эфирам, по мнению авторов [212], протекает по схеме (б). Не следует также исключать возможность образования неклассического аддукт-радикала, ведущую к потере региоселективности [45]

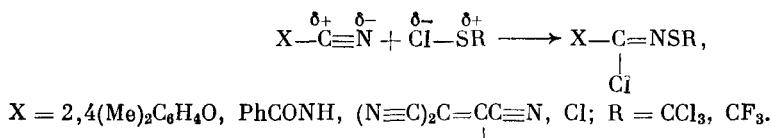


Присоединение трихлорметансульфенилхлорида к тройной связи ин-аминов протекает с образованием *цис*- и *транс*-изомеров [213]

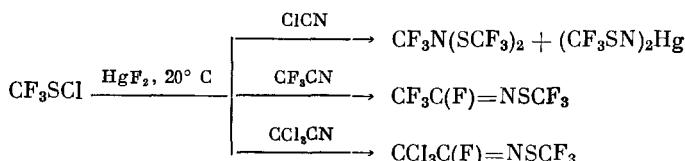


б) Присоединение к связям $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{N}\equiv\text{C}$

Относительно легко пергалогенметансульфенилгалогениды присоединяются к полярной связи $\text{C}\equiv\text{N}$. При этом, как правило, атом хлора присоединяется к электронодефицитному атому углерода, тогда как тригалогенметилтиогруппа присоединяется к азоту с образованием сульфенамидной связи $\text{S}-\text{N}$. По такой схеме реагируют трихлорметансульфенилхлорид с 2,4-диметилфенилцианатом [9] и N-бензоилцианамидом [214], дихлорфторметансульфенилхлорид с хлорцианом [9], трифторметансульфенилхлорид с тетрацианоэтиленом [215] и хлорцианом [216]

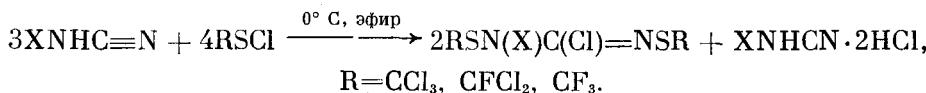


В присутствии двухфтористой ртути трифторметансульфенилхлорид легко присоединяется к связи $\text{C}\equiv\text{N}$ хлорциана и нитрилов трифторуксусной и трихлоруксусной кислот [217]. При этом наряду с присоединением протекает замещение хлора на фтор

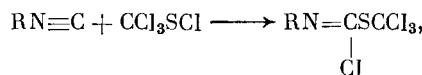


Присоединение пергалогенметансульфенилхлоридов по связи $\text{C}\equiv\text{N}$ цианамида и его N-алкилпроизводных сопровождается сульфенилированием

нием амидогруппы [218, 219]



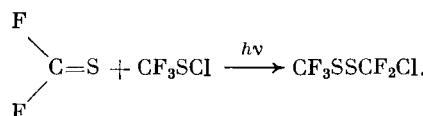
В случае взаимодействия трихлорметансульфенилхлорида с изонитрилами атом хлора и трихлорметантиогруппа присоединяются к атому углерода изонитрильной группы [9]



$R = C_6H_{11}.$

в) Присоединение к связи $C=S$

Фотохимическое присоединение трифторметансульфенилхлорида к связи $C=S$ тиокарбонилдифторида приводит к образованию трифторметил-(дифторхлорметил)сульфида [220, 221]

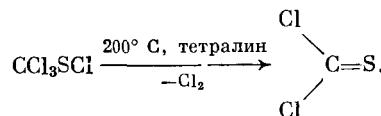


5. Реакции окисления

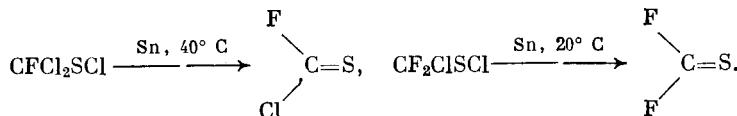
Окисление трихлорметансульфенилхлорида различными окислителями используется в качестве препаративного метода получения трихлорметан-сульфонилхлорида. В качестве окислителей используют хлор в водной среде [222, 223], хлор в уксусной кислоте [224], азотную кислоту [225], перекись водорода [226]. Эти же окислители можно использовать для превращения трифторметансульфенилхлорида в трифторметансульфонилхлорид [227]. Для превращения трихлорметансульфениламидов в трихлорметансульфониламиды [228], а также трихлорметансульфенатов в трихлорметансульфинаты [229] используют *m*-хлорпербензойную кислоту. Трифторметиларилсульфиды при нагревании с азотной кислотой окисляются в трифторметиларилсульфоксиды [230].

6. Реакции восстановления

Пергалогенметансульфенилгалогениды при взаимодействии с различными восстановителями легко восстанавливаются до соответствующих тиокарбонилдигалогенидов. Так, например, нагревание трихлорметансульфенилхлорида с тетралином приводит к образованию тиофосгена [231]



В качестве восстановителей используют также двуокись серы, сероводород [232], олово [44]. В присутствии олова дихлорфторметансульфенилхлорид и дифторхлорметансульфенилхлорид легко восстанавливаются в тиокарбонилхлорфторид и тиокарбонилдифторид [44]



В настоящем обзоре была сделана попытка систематизировать имеющиеся литературные данные по методам синтеза и реакционной способности пергалогенметансульфенилгалогенидов, с учетом тех больших синтетических возможностей, которые таит в себе этот класс элементоорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rathke B. // Ber. 1870. B. 3. S. 858.
2. Rathke B. // Ann. 1873. B. 167. S. 195.
3. Hennart C. // Bull. Soc. Chim. 1967. № 11. P. 4398.
4. Алексеев Н. В., Величко Ф. К. // Журн. структур. химии. 1967. Т. 8. № 1. С. 8.
5. Sosnowsky C. // Chem. Rev. 1958. V. 58. P. 509.
6. Senning A. // Ibid. 1965. V. 65. P. 385.
7. Zumach G., Kuhle E. // Angew. Chem. 1970. B. 82. № 2. S. 63.
8. Kuhle E. // Synthesis. 1970. № 11. P. 561.
9. Kuhle E. // Ibid. 1971. № 11. P. 563.
10. Kuhle E. // Ibid. 1971. № 12. P. 617.
11. Haas A., Hinsch W. // Chem. Zeit. 1972. B. 96. № 2. S. 75.
12. Klason P. // Ber. 1887. B. 20. S. 2376.
13. Пат. 1219455 ФРГ // С. А. 1966. У. 65. P. 506.
14. Dyson G. M. // Org. Synth. Coll. 1948. V. 1. P. 506.
15. Meyer V. // Ber. 1894. B. 27. S. 3160.
16. Вейган-Хильгетау // Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. С. 944.
17. Nodasy M., Harmathy L., Kiraly G. // Nehezvegyiparikut inter. Kozl. 1970. V. 3. № 3-4. P. 167.
18. Dyson G. M. // Org. Synth. Coll. 1946. V; I. P. 506.
19. Трунов И. П., Соколова Е. М. // Хим. пром-сть. 1961. С. 694.
20. Boberg F., Winter G., Moos J. // Lieb. Ann. Chem. 1958. Bd. 613. № 1-3. S. 1.
21. Briscoe H. Y. A., Perl J. B., Robinson P. L. // J. Chem. Soc. 1929. P. 1048.
22. Пат. 2821554 СПА // С. А. 1958. У. 52. P. 10145.
23. Dear E. A., Gilbert E. E. // Synthesis. 1972. № 6. P. 310.
24. Kuhle E., Klaue E., Grewel F. // Angew. Chem. 1964. B. 76. S. 807.
25. Ratcliffe C. T., Shreeve J. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5403.
26. Seel F., Gomblér W., Budenz R. // Angew. Chem. 1967. B. 79. S. 686.
27. Hasseldine R. N., Kidd J. M. // J. Chem. Soc. 1953. P. 3249.
28. Emeleus H. J., McDuffie D. E. // Ibid. 1961. P. 2597.
29. Man E. H., Coffman D. D., Muettterties E. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 3575.
30. Tullock C. V., Coffman D. D. // J. Org. Chem. 1960. V. 25. P. 2016.
31. Seel F., Gomblér W. // Angew. Chem. 1969. Bd. 81. S. 789.
32. Пат. 1232956 ФРГ // С. А. 1967. У. 66. Р. 65093.
33. Howells R. D., McCown J. D. // Chem. Rev. 1977. V. 77. № 1. P. 69.
34. Яровенко Н. Н., Васильева А. С. // Журн. общ. химии. 1959. Т. 29. С. 3787.
35. Haas A. // Chem. Ber. 1965. B. 98. S. 1709.
36. Boberg F., Winter G., Schultze G. R. // Ann. 1959. Bd. 621. S. 8.
37. Бойко В. Н., Шупак Г. М., Ягупольский Л. М. // Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. № 5. С. 1057.
38. Бойко В. Н., Шупак Г. М., Ягупольский Л. М. // Там же. 1980. Т. 16. № 5. С. 955.
39. Кондратенко Н. В., Коломейцев А. А., Попов В. И. // Там же. 1983. Т. 53. № 11. С. 2500.
40. Seel F., Golitz D. // Z. anogr. all. Chem. 1964. B. 327. S. 28.
41. Яровенко Н. Н., Моторный С. П., Васильева А. С., Грешон Т. П. // Журн. общ. химии. 1959. Т. 29. С. 2163.
42. Diderich G., Haas A. // Chem. Ber. 1976. B. 109. № 10. S. 3432.
43. Senning A., Kaaf S., Jakobs C., Kelly P. // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. P. 3256.
44. Яровенко Н. Н., Васильева А. С. // Журн. общ. химии. 1959. Т. 29. № 11. С. 3792.
45. Бартон Д., Оллис У. Д. // Общая органическая химия. М.: Химия, Т. 5. С. 440.
46. Senning A. // Angew. Chem. 1963. B. 76. № 10. S. 450.
47. Senning A., Kelly P. // Acta. Chem. Scand. 1966. V. 20. № 8. P. 2261.
48. Haas A., Lorenz R. // Chem. Ber. 1972. B. 105. № 10. S. 3161.
49. Haas A., Lorenz R. // Ibid. 1972. B. 105. № 1. S. 273.
50. Emeleus H. J., Nabi S. N. // J. Chem. Soc. 1960. P. 1103.
51. Haas A., Peach M. E., Schott P. // Angew. Chem. 1965. B. 77. S. 458.
52. Haas A., Schott P. // Chem. Ber. 1968. B. 104. S. 3407.
53. Borowski H. E., Haas A. // Ibid. 1982. B. 115. № 2. S. 523.
54. Куняинц И. Л., Рожкова И. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. Т. 10. С. 2264.
55. Kuhle E., Hagemann H. // Synthesis. 1982. № 11. S. 949.
56. Bohme H., Kulow E. // Chem. Ztg. 1978. B. 102. № 2. S. 64.

57. Potts K. T., Armbruster R. // J. Org. Chem. 1971. V. 36. № 13. P. 1846.
58. Senning A., Kelly P. // Acta. Chem. Scand. 1972. V. 26. № 7. P. 2877.
59. Gremlin R. J. W. // J. Chem. Soc. 1963. P. 1329.
60. Gremlin R. J. W. // Ibid. 1965. P. 1132.
61. Senning A. // Acta. Chem. Scand. 1970. V. 24. № 1. P. 221.
62. Bozena K. K., Max L. // J. Fluor. Chem. 1987. V. 35. № 2. P. 317.
63. Senning A. // Acta. Chem. Scand. 1967. V. 21. № 6. P. 1657.
64. Senning A., Kelly P. // Ibid. 1967. V. 21. № 7. P. 1871.
65. Коваль И. В., Тарасенко А. И., Кремлев М. М. // Вопросы химии и хим. технологии/Под ред. М. А. Лопшакарева. Харьков: Вища шк., 1981. Т. 65. С. 51.
66. Коваль И. В., Олейник Т. Г., Тарасенко А. И., Кремлев М. М. // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 2578.
67. Коваль И. В., Тарасенко А. И., Панченко И. С., Молчанова Н. Р. // Там же. 1986. Т. 22. С. 1712.
68. Коваль И. В. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 681.
69. Кремлев М. М., Тарасенко А. И., Коваль И. В. // Вопросы химии и хим. технологии/Под ред. М. А. Лопшакарева. Харьков: Вища шк., 1973. Т. 30. С. 40.
70. Кремлев М. М., Коваль И. В., Безверхий Н. П., Тарасенко А. И. А. с. 443028 СССР // Б. И. 1974. № 34.
71. Кремлев М. М., Тарасенко А. И., Коваль И. В., Рябенко В. В. // Журн. орган. химии. 1974. Т. 10. С. 2320.
72. Коваль И. В., Тарасенко А. И., Кремлев М. М., Молчанова Н. Р. // Там же. 1981. Т. 17. С. 533.
73. Пат. 6402676 Нидерланды // С. А. 1965. У. 62. Р. 9071.
74. Коваль И. В., Тарасенко А. И., Кремлев М. М. // II Всесоюз. конференция «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов». Тез. докл. Баку, 1978. Т. 2. С. 18.
75. Коваль И. В., Тарасенко А. И., Кремлев М. М. // III Всесоюз. конференция по химии фторорганических соединений. Тез. докл. Одесса, 1978. С. 117.
76. Goerdeler J., Groschopp H., Sommerbat U. // Chem. Ber. 1957. B. 90. S. 182.
77. Schroeder H., Ratz R., Schnabel W. et al. // J. Org. Chem. 1962. V. 27. P. 2589.
78. Saikawa I., Takai A. // Jakugaku Zasshi. 1965. V. 85. P. 918.
79. Goerdeler J., Sperling G. // Chem. Ber. 1957. B. 90. S. 892.
80. Roesky H. W., Schaper W., Tutkunkardes S. // Z. Naturforsch. 1972. B. 276. № 2. S. 620.
81. Raban M., Carlson E. H., Lauderback S. K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 8. P. 2738.
82. Биба А. Д., Кремлев М. М., Кульчицкая Н. Е., Протопопова Г. В. // Укр. хим. журн. 1970. Т. 36. № 11. С. 1145.
83. Brans R., Gremlin R. J. // J. Chem. Soc. C. 1970. P. 225.
84. Перетяжко М. З., Пелькис П. С. // Журн. орган. химии. 1967. Т. 3. С. 2183.
85. Blaschette A., Naveke M. // Chem. Ztg. 1988. B. 112. № 12. S. 351.
86. Kuhle E., Klauke E., Grewe F. // Angew. Chem. 1964. B. 76. S. 807.
87. Senning A., Kelly P. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1967. № 16. P. 844.
88. Кремлев М. М., Биба А. Д., Кирсанова Н. А. и др. // Укр. хим. журн. 1971. Т. 37. С. 1026.
89. Кремлев М. М., Гонтарь С. С. // Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 2001.
90. Биба А. Д. Дис. ... канд. хим. наук. Днепропетровск: ДХТИ, 1970. 203 с.
91. Fischer F., Ebach O. // J. Prakt. Chem. 1961. V. 12. P. 172.
92. Raban N., Jones F. B., Kenney G. W. J. // Tetrahedron Lett. 1968. V. 49. P. 5055.
93. Hennart C. // Bull. Soc. chim. France. 1967. P. 1899.
94. Testa E., Fontanella L. // Ann. 1962. B. 660. S. 118.
95. Sosnovsky G. // J. Chem. Soc. 1956. P. 3139.
96. Hennart C. // Bull. Soc. chim. France. 1967. P. 2968.
97. Lampson G. P., Sincher H. O. // J. Org. Chem. 1956. V. 21. P. 684.
98. Gremlin R. J. W. // J. Chem. Soc. 1964. P. 6240.
99. Hennart C. // Bull. Soc. chim. France. 1967. № 11. P. 4286.
100. Чижевская И. И., Скупская Р. В., Харитонович А. Н. // Журн. орган. химии. 1968. Т. 4. С. 1497.
101. Haas A., Hinsch W. // Chem. Ber. 1971. Bd. 104. № 6. S. 1856.
102. Hennart C. // Bull. Soc. chim. France. 1967. № 12. P. 4691.
103. Groxall W. J., Lo C. P., Shropshire E. Y. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 5419.
104. Kittleson A. R. // Science. 1952. V. 115. P. 84.
105. Ponci R., Baruffini A., Borgna P. // Farmaco. Ed. Sci. 1966. V. 21. № 3. P. 249.
106. Hannefeld W., Staude H. J. // Arch. Pharm. 1987. Bd. 320. № 1. S. 74.
107. Senning A., Kelly P. // Acta. Chem. Scand. 1972. V. 26. № 4. S. 1663.
108. Roesky H. W., Schaper W., Gross-Bowing W., Dietz M. // Z. Anogr. und allg. chem. 1975. Bd. 416. № 3. S. 306.
109. Silhanek J., Zbirovsky M. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1969. № 15. P. 878.
110. Dykman E. // Ibid. 1974. № 21. P. 1400.

111. *Silhanek J., Zbirovsky M.* // *Int. J. Sulfur. Chem.* 1973. V. 8. № 3. P. 423.
112. *Haszeldine R. N., Kidd J. M.* // *J. Chem. Soc.* 1955. P. 3871.
113. *Horak J.* // *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1966. V. 31. № 8. P. 3189.
114. *Horak J.* // *Ibid.* 1967. V. 32. № 2. P. 868.
115. *Horak J.* // *Ibid.* 1967. V. 32. № 6. P. 2343.
116. *Braverman S., Reisman D.* // *Tetrahedron.* 1974. V. 30. № 21. P. 3891.
117. *Andreades S., Harris J. F., Sheppard W. A.* // *J. Org. Chem.* 1964. V. 29. № 4. P. 898.
118. Ягупольский Л. М. // Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. Киев: Наук. думка, 1988. С. 319.
119. *Islam N. B., Kwart H., Khan S.* // *J. Chem. and Eng. Data* 1985. V. 30. № 4. P. 509.
120. *Braverman S., Stabinsky Y.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1967. P. 270.
121. *Braverman S., Stabinsky Y.* // *Isr. J. Chem.* 1967. V. 5. P. 71.
122. *Braverman S.* // *Int. J. Sulphur Chem.* 1971. C. V. 6. P. 149.
123. *Braverman S., Sredni B.* // *Isr. J. Chem.* 1970. P. 830.
124. *Braverman S., Sredni B.* // *Tetrahedron.* 1974. V. 30. P. 2379.
125. *Putman R. E., Sharmy W. H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. V. 79. P. 6526.
126. *Unlenbroek J. H., Koopmans M. J.* // *Rec. trav. Chim.* 1957. V. 7. P. 666.
127. *Haas A., Oh D. Y.* // *Chem. Ber.* 1969. B. 102. № 1. S. 77.
128. *Nabi S. N., Ahmad S., Ahmad S. Jr.* // *J. Chem. Soc.* 1963. P. 2636.
129. *Haas A., Oh D. Y.* // *Chem. Ber.* 1965. B. 98. S. 3353.
130. *Haas A.* // *Ibid.* 1965. B. 98. S. 111.
131. *Haas A., Oh D. Y.* // *Ibid.* 1967. B. 100. S. 480.
132. Пат. 779114 Англия // С. А. 1958. V. 52. P. 1246.
133. *Zbirovsky M., Ettel V.* // *Chem. Listy.* 1958. V. 52. P. 95.
134. *Zbirovsky M., Ettel V.* // *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1959. V. 24. P. 273.
135. *Senning A.* // *Acta. Chem. Scand.* 1963. V. 17. № 1. P. 272.
136. *Fischer F., Gottfried R.* // *Z. Chem.* 1964. B. 4. № 5. S. 189.
137. *Fischer F., Gottfried R.* // *J. Prakt. Chem.* 1965. B. 30. № 5–6. S. 232.
138. *Truchlik K. S., Tichy V.* // *Chem. Zvesti.* 1957. V. 11. P. 24.
139. Пат. 2835626 США // С. А. 1958. V. 52. P. 20213.
140. Пат. 2839446 США // С. А. 1958. V. 52. P. 17296.
141. Пат. 2868687 США // С. А. 1959. V. 53. P. 13495.
142. Пат. 2911335 США // С. А. 1960. V. 54. P. 3839.
143. Пат. 2922790 США // С. А. 1960. V. 54. P. 8857.
144. Пат. 2907763 США // С. А. 1960. Т. 54. P. 2381.
145. Пат. 19932 ФРГ // С. А. 1961. V. 56. P. 3416.
146. Пат. 4103324 ФРГ // С. А. 1962. V. 56. P. 5888.
147. Пат. 3004886 США // С. А. 1962. V. 56. P. 8749.
148. *Runge F., Jumar A., Kohler F.* // *J. Prakt. Chem.* 1963. V. 24. P. 39.
149. *De Marinis R. M., Bryan W. M.* // *J. Org. Chem.* 1977. V. 42. № 11. P. 2024.
150. *Fischer F., Gottfried R.* // *Z. Chem.* 1966. Bd. 6. S. 146.
151. *Harris J. F. Jr.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1960. V. 82. P. 155.
152. *Douglass I. B., Eves W. J.* // *J. Org. Chem.* 1964. V. 29. P. 419.
153. *Stajer G., Korbonits D., Szabo A. E. et al.* // *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.* 1977. V. 93. № 1. P. 67.
154. Копылова Б. В., Хасанова М. М., Фрейдлина Р. Х. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1968. Т. 10. С. 2321.
155. Копылова Б. В., Хасанова М. М., Фрейдлина Р. Х. // *Узб. хим. журн.* 1968. Т. 2. С. 29.
156. Эпштейн Г. Ю., Усов И. А., Ивин С. З. // *Журн. общ. химии.* 1964. Т. 34. С. 2347.
157. Эпштейн Г. Ю., Усов И. А., Ивин С. З. // *Там же.* 1964. Т. 34. С. 2350.
158. Болдырев Б. Г., Горелов С. А., Деворко А. Т. // *Там же.* 1961. Т. 31. С. 2402.
159. Болдырев Б. Г., Семотюк О. М. // *Журн. орган. химии.* 1966. Т. 2. С. 286.
160. *Pintye J., Stajer G., Vinkler E.* // *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.* 1977. V. 95. P. 307.
161. *Haas A., Winkler D.* // *Ztschr. anogr. und allg. Chem.* 1980. B. 468. № 9. S. 68.
162. Пат. 2836534 США // С. А. 1958. V. 52. P. 20056.
163. Гладштейн Е. М., Захаров Б. И., Сосина М. М., Спицын А. А. // *Журн. общ. химии.* 1970. Т. 40. С. 1245.
164. Рылякова Н. С., Кондратьев Ю. А., Ивин С. З. // *Там же.* 1967. Т. 37. С. 1245.
165. Гололов Ю. Г., Гусарь Н. И. // *Сульфенилхлориды.* М.: Наука, 1989. С. 177.
166. *Zbirovsky M., Ettel V.* // *Chem. Listy.* 1956. V. 50. № 8. P. 1265.
167. *Zbirovsky M., Ettel V.* // *Coll. Czechosl. Chem. Commun.* 1956. V. 21. № 6. P. 1607.
168. *Chopard P. A.* // *Chimia.* 1966. Bd. 20. № 12. S. 420.
169. *Blackburn G. M., Maciej T. W.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1985. № 7. P. 1419.
170. Пат. 2811563 США // С. А. 1958. V. 52. P. 4922.
171. Пат. 2814543 США // РЖХим. 1959. 28732.
172. Пат. 2818364 США // РЖХим. 1959. 58295.
173. Пат. 2857415 США // РЖХим. 1960. 27938.
174. Пат. 2861092 США // С. А. 1960. V. 54. P. 1297.
175. *Gross H., Costisella B.* // *J. Prakt. Chem.* 1972. Bd. 314. S. 87.

176. Пат. 632757 Бельгия // С. А. 1964. В. 31. Р. 9402.
177. *El Nigumi Y. O., Emeleus H. J.* // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 10. Р. 3113.
178. A. с. 627137 СССР / Б. И. 1978. № 37.
179. *Sanna G.* // Gazz. Chim. Ital. 1942. V. 72. P. 305.
180. Пат. 3062893 США // С. А. 1963. V. 58. P. 7869.
181. *Sheppard W. A.* // J. Org. Chem. 1964. V. 29. № 4. Р. 895.
182. *Попов В. И., Кондратенко Н. В., Хаас А.* // Укр. хим. журн. 1983. Т. 43. С. 861.
183. *Waite J. A., Wooldridge K. R. H.* // Tetrahedron Lett. 1972. № 4. Р. 327.
184. *Howe R.* // J. Org. Chem. 1977. V. 42. № 20. Р. 3230.
185. *Zankowska-Jasinska W.* // J. Fluor. Chem. 1988. V. 38. № 1. Р. 85.
186. *Зейфман Ю. В., Ланцева Л. Т., Кнунянц И. Л.* // Всесоюз. конференция по химии фторорганических соединений: Тез. докл. Одесса. 1978. С. 107.
187. *Blackburn G. M., Macojej T.* // J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I. 1985. № 9. Р. 1935.
188. *Argyle C. S., Dyson G. M.* // J. Chem. Soc. 1937. Р. 1629.
189. *Senning A.* // Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. № 9. Р. 2570.
190. *Vorlander D., Mittag E.* // Chem. Ber. 1919. B. 52. Р. 413.
191. Пат. 624397 Бельгия // С. А. 1963. V. 59. Р. 305.
192. *Haas A., Hellwig V.* // J. Fluor. Chem. 1975. B. 6. S. 521.
193. *Haas A., Niemann U.* // Chem. Ber. 1977. B. 110. № 1. S. 67.
194. *Croft T. S.* // Phosph. and Sulfur. 1976. B. 6. S. 521.
195. *Dorn S., Eggenberg P., Gerstenberger M. R. C. et al.* // Helv. Chim. acta. 1979. B. 62. № 5. S. 1442.
196. *Gerstenberger M. R. C., Haas A., Liebig F.* // J. Fluor. Chem. 1982. V. 19. № 3–6. Р. 461.
197. *Gerstenberg M. R. C., Haas A.* // Ibid. 1983. V. 23. № 6. Р. 525.
198. *Haas A., Hellwig V.* // Chem. Ber. 1976. B. 109. № 7a. S. 2475.
199. *Prey V., Gurschik E., Berbalk H.* // Monatsch. Chem. 1960. V. 91. № 3. Р. 556.
200. *Dear R. E. A., Gilbert E. E.* // Synthesis. 1972. № 6. Р. 310.
201. *Fell B., Kung Li-Hoan* // Angew. Chem. 1963. B. 75. № 3. S. 165.
202. Пат. 2983751 США // С. А. 1961. V. 55. P. 17581.
203. *Kloosterziel H.* // Rec. traw. Chim. 1963. V. 82. Р. 497.
204. *Kloosterziel H.* // Ibid. 1963. V. 82. Р. 509.
205. *Harris J. F. Jr.* // J. Org. Chem. 1966. V. 31. Р. 931.
206. *Петров К. А., Неймашева А. А.* // Журн. общ. химии. 1959. Т. 29. С. 3401.
207. *Madsen J., Lawesson S. O.* // Arkiv. Kemi. 1968. V. 25. № 5. Р. 389.
208. *Senning A., Lawesson S.* // Acta. Chem. Scand. 1961. V. 15. № 105. Р. 1203.
209. *Baldwin M. J., Brown R. K.* // Can. J. Chem. 1968. V. 46. Р. 1093.
210. *Александров А. М., Ягупольский Л. М.* // Журн. орган. химии. 1970. Т. 6. С. 249.
211. *Prey V., Gurschik E., Berbalk H.* // Monatsch. Chem. 1960. V. 91. № 5. Р. 794.
212. *Колмаков Э. Ф., Карабина А. В., Максютин Ю. К., Спиридонос Л. Н.* // Журн. орган. химии. 1966. Т. 2. С. 2048.
213. *Sennig A.* // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. № 4. Р. 1370.
214. Пат. 1167127 Англия // С. А. 1970. Т. 72. Р. 31480.
215. *Hartzler W. D.* // J. Org. Chem. 1964. V. 29. № 5. Р. 1194.
216. *Haas A., Hinsch W.* // Chem. Zeit. 1972. B. 96. № 2. S. 75.
217. *Geisel M., Mews R.* // Chem. Ber. 1987. B. 120. № 10. S. 1675.
218. *Haas A., Plas V.* // Ibid. 1972. B. 105. S. 2047.
219. *Haas A., Plag V.* // Ibid. 1973. B. 106. S. 3391.
220. *Haas A., Klug W.* // Ibid. 1968. B. 101. S. 2617.
221. *Haas A., Reinke H., Sommerhoff J.* // Angew. Chem. 1970. B. 82. S. 484.
222. *Duglass I. B., Simpson V. G., Sawler A. K.* // J. Org. Chem. 1942. V. 14. Р. 272.
223. *Dykman E., Bracha P.* // Isr. J. Chem. 1969. V. 7. № 4. Р. 589.
224. *Kharasch N., Baucic T. C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. Р. 3340.
225. *Brintzinger H., Langneck M.* // Chem. Ber. 1953. B. 86. S. 557.
226. *Sosnowsky G.* // J. Org. Chem. 1961. V. 26. № 9. Р. 3506.
227. *Hasheldine R. N., Kidd J. M.* // J. Chem. Soc. 1955. Р. 2901.
228. *Glass R. S., Swedo R. J.* // Synthesis. 1977. № 11. Р. 798.
229. *Braverman S., Duar Y.* // Tetrahedron Lett. 1976. № 5. Р. 343.
230. *Ягупольский Л. М., Маренец М. С., Кондратенко Н. В.* // Журн. общ. химии. 1965. Т. 35. № 2. С. 377.
231. Пат. 853162 ФРГ // С. А. 1953. Р. 9314.
232. *Horak J., Zbirovsky M.* // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1964. V. 29. № 9. Р. 2194.