

УДК 542.91

ПОЛИФТОРАЛКИЛСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДЫ

© 1992 г. Сизов А.Ю., Коломиец А.Ф., Фокин А.В.

Обобщены появившиеся с 1975 г. сведения о методах синтеза полифторалкилсульфенилхлоридов, их реакциях с О-, S-, N-, Р- и С-нуклеофилами, непредельными, ароматическими и гетероароматическими соединениями, поведение в реакциях окисления, гетероциклизации и особенности свободно-радикальных превращений. Приведены также наиболее важные данные о синтезах биологически активных веществ на основе полифторалкилсульфенилхлоридов.

Библиография — 214 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	940
II. Способы получения	941
III. Реакционная способность	947

I. ВВЕДЕНИЕ

Первые сведения о полифторалкилсульфенилхлоридах (ПФАСХ) появились в начале 50-х годов [1, 2]. Некоторые необычные свойства полученных веществ послужили импульсом к широкому изучению химии фторсодержащих сульфенилхлоридов. К 1975 г. насчитывалось более 190 публикаций о методах синтеза и реакционной способности ПФАСХ, которые обобщены в обстоятельном обзоре [3].

В последующие годы заметно возрос теоретический интерес к химии рассматриваемых соединений. Как функционально замещенные алифатические соединения двухкоординационной серы ПФАСХ и многочисленные продукты их превращений явились интересным объектом изучения зависимости реакционной способности от внутримолекулярных *pd*-взаимодействий. В ряду нефторированных аналогов они особенно сильно проявляются в триадах C—C—S и определяют высокую способность веществ к реакциям гетероциклизации и многочисленным перегруппировкам через эписульфониевые состояния [4, 5]. Появление в 3-, 4- и 5-положениях к атому серы богатых 2р-электронами атомов фтора не могло не оказать существенного влияния на эти свойства.

Однако основное внимание в последние два десятилетия уделялось исследованию прикладных аспектов химии ПФАСХ. Высокие электроноакцепторные свойства полифторалкилтиольных групп и, особенно, продуктов их окисления [6], сообщаящие молекулам пониженную светочувствительность и горючесть, стимулировали синтезы на основе рассматриваемых соединений многочисленных практически ценных веществ и материалов. Еще более широко исследовались перспективы использования ПФАСХ в качестве эффективных предшественников биологически активных веществ.

Ниже, в табл. 1, 2 приведены основные типы изученных в этом аспекте веществ. Они отражают основную тенденцию в развитии химии биологически активных фторсеросодержащих соединений: продолжение изучения высокореакционноспособных фторалкилсульфенамидов, на основе которых ранее созданы нашедшие применение

фунгитоксичные препараты эупарен и эупарен-М. Вместе с тем развивалось и второе направление, базирующееся на модификации полифторалкилтиольными группами известных природных и синтетических биологически активных веществ, их аналогов и предшественников. Перспективы этого направления обусловлены относительно низкой стабильностью связи S—R_F, склонностью к ее легкой биodeградации с элиминированием фторид-иона, появление которого в цитозоле клеток способствует нормализации нарушенного при многочисленных патологиях обмена клеточных гормонов [7]. Уже имеющиеся в этой области сведения позволяют рассматривать разнообразные ПФАСХ как эффективные синтоны синтеза ценных препаратов для медицины и сельского хозяйства.

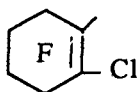
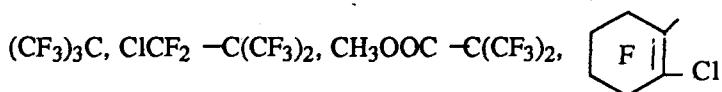
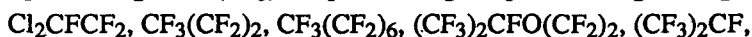
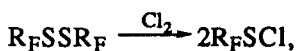
В обзоре обобщены наиболее важные сведения о химии и применении ПФАСХ, появившиеся в период 1975—1991 гг. Основное внимание уделено рассмотрению особенностей методов их образования и реакционной способности, а также перспективам использования в синтезах биологически активных веществ.

II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

В поисках методов получения ПФАСХ изучены обычные для нефторированных аналогов реакции хлорирования дисульфидов, сульфидов с легко уходящими группами, тиолов, тиокарбонильных соединений и тиранов, гидрохлорирование сульфенамидов, реакции хлоридов серы с неперделыми соединениями, функционализацию соединений со связью S—Cl, а также некоторые присущие лишь для фторной химии методы. Специфика общих методов синтеза ПФАСХ чаще всего проявляется в более жестких условиях высокоселективных превращений и возможности реализации побочных процессов, не имеющих места в химии нефторированных аналогов.

1. Хлорирование дисульфидов

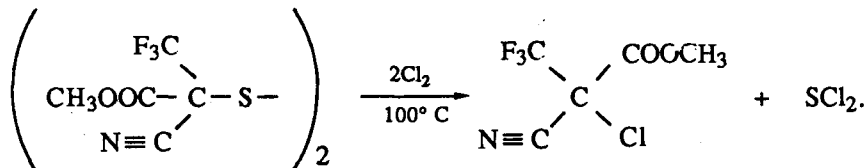
Симметричные бис-полифторалкилдисульфиды обычно однозначно превращаются в ПФАСХ при хлорировании [8—14]



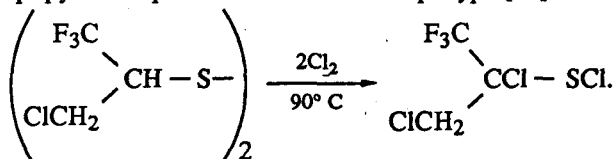
Условия реакций существенно зависят от природы полифторалкильной группы. Введение CF₃-группы в α- и β-положения алкильной группы не оказывает заметного влияния на условия хлоролиза связи S—S. Так, 1-трифторметил-2-хлорэтилсульфенилхлорид с высоким выходом получен из соответствующего дисульфида при 20°C или небольшом охлаждении. Дисульфиды с CF₂-группой у атома серы хлорируются при 90—110°C. Замещение одного или двух атомов фтора CF₂-группы на трифторметильную или карбометоксильную группы приводит к дальнейшему снижению нуклеофильности атомов серы и повышению температуры хлоролиза до 100—130°C. Хлоролиз бис-(2-хлорперфторгексен-1)дисульфида происходит при 150°C. Таким образом, нуклеофильность изученных полифторалкилдисульфидов контролируется в основном эффективными трехцентровыми 2p3d-взаимодействиями атомов фтора и серы, а также электроностягивающими эффектами заместителей у α-атома углерода. Хлоролиз связи S—S малоактивных дисульфидов облегчается при УФ-облучении [12]. бис-Полифторалкилполисульфиды подвергаются хлоролизу в ПФАСХ при тех же условиях, что и соответствующие дисульфиды.

В дисульфидах с сильными электроноакцепторными группами хлоролизу могут

подвергаться не только связи S—S, но и связи R_F—S, например [13]:



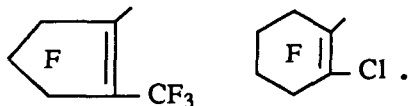
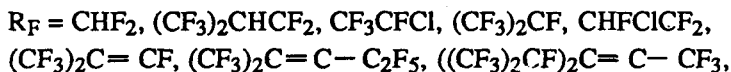
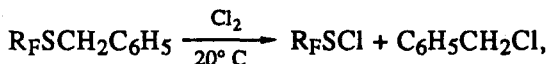
При наличии в дисульфидах связи CH в α-положении к атому серы они легко хлорируются при повышенной температуре [15]



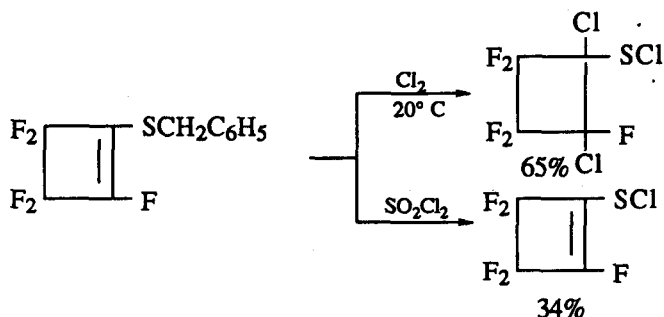
2. Хлорирование сульфидов и других полифторалкилтиопроизводных

Условия образования ПФАСХ из полифторалкилсульфидов определяются в основном природой легко уходящей алкильной группы. Однако некоторое влияние при этом оказывает и строение полифторалкильной группы.

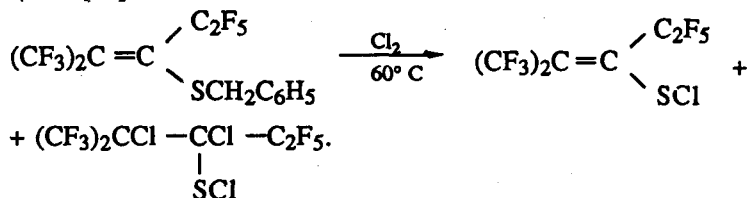
Различные полифторалкил- и полифторалкенилбензилсульфиды хлорируются в ПФАСХ при 20°C в полифторалканах или без растворителя [16—22]



При этом в ряде случаев одновременно происходит хлорирование кратной связи, что удалось исключить применением сульфурилхлорида в качестве хлорирующего агента [19]

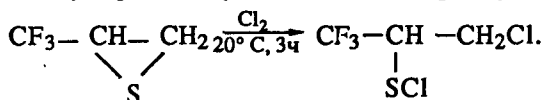


В случае полифторалкенилбензилсульфидов реакция может сопровождаться хлортропными превращениями образующегося ПФАСХ, что приводит к смесям веществ [22]

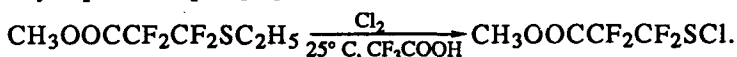


Хлорирование бензил-2,2,2-трифторэтилсульфида первоначально происходит по связям С—Н трифторэтильной группы и лишь после этого происходит отщепление бензильной группы [23].

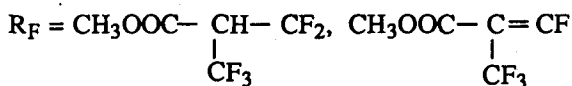
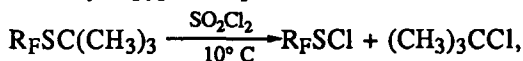
К реакциям рассматриваемого типа относятся также процессы хлоролиза циклических сульфидов, изученных пока на примере трифторметилтиирана [24]



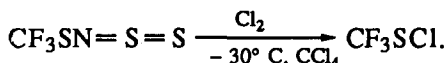
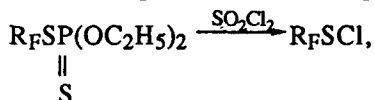
При хлорировании в трифторуксусной кислоте в качестве уходящей группы может выступать этильная группа, что позволило получить β-метоксикарбонилтетрафторэтилсульфенилхлорид [25]



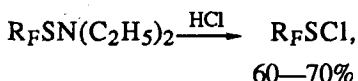
Как и в ряду нефторированных аналогов, *трет*-бутильная группа легче отщепляется, чем бензильная. В этом случае ПФАХ образуются при охлаждении даже при хлорировании сульфурилхлоридом [26]



Еще легче расщепляются хлорирующими агентами связи S—P [26] и S—N [27]:

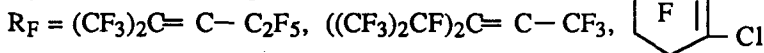
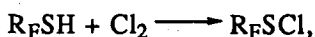


Полифторалкилсульфенамиды превращаются в ПФАХ при обработке сухим HCl [28]

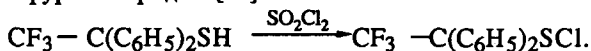


3. Хлорирование тиолов и тиокарбонильных соединений

Стабильные полифторалкенилтиолы легко хлорируются в ПФАХ при 20°C [21, 29]. Однако 2-хлорперфторциклогекс-1-енсульфенилхлорид удалось получить этим методом только при 150°C [14], что свидетельствует о чрезвычайно сильных *pd*-взаимодействиях атомов в четырехцентровой системе Cl—C=C—S.

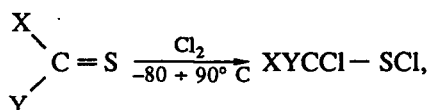


В мягких условиях происходит также хлоролиз 1,1-дифенилтрифторэантиола сульфурилхлоридом [30]



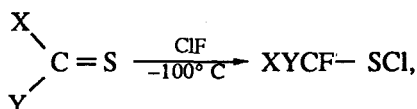
96%

Взаимодействием высокореакционноспособных тиокарбонильных соединений с хлором и хлорфтором в мягких условиях получено большое число ПФАСХ, синтез которых другими способами часто невозможен [11, 22, 31—34]



$\text{X} = \text{CF}_3, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{CF}_3$; $\text{X} = \text{CF}_3, \text{Y} = \text{Br}$; $\text{X} = \text{Y} = \text{F}$;

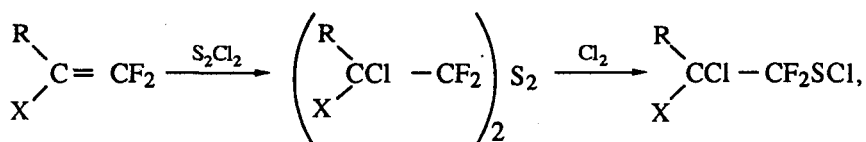
$\text{X} = \text{C}_2\text{F}_5, \text{Y} = (\text{CF}_3)_2\text{CH}, (\text{CF}_3)_2\text{CCl}$;



$\text{X} = \text{Y} = \text{CF}_3$; $\text{X} = \text{Y} = \text{Br}$; $\text{X} = \text{CF}_3, \text{Y} = \text{F}, \text{Br}$; $\text{X} = \text{S} = \text{C} = \text{N}, \text{Y} = \text{F}$.

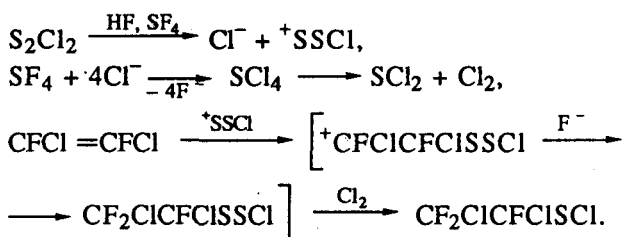
4. Присоединение хлоридов серы к непредельным соединениям

Термические реакции хлоридов серы с полифторалкенами широко изучены в поисках препаративных методов синтеза предшественников ПФАСХ — бис-(2-хлор-полифторалкил)дисульфидов [35]. Из полифторалкенов в эти реакции вступают трифторэтилен, тетрафторэтилен, трифторхлорэтилен, перфторметилвиниловый эфир, 2-Н-пентафторпропилен. Симметричный и несимметричный дифтордихлорэтилены, гексафторпропилен и октафторизобутилен не удалось вовлечь в эти реакции. Электрофильное присоединение SCl_2 при термоллизе всегда дает сложную смесь веществ, в том числе ПФАСХ, полифторалкилполитиосульфенилхлориды, сульфиды, полисульфиды и продукты хлорирования алкена. Присоединение S_2Cl_2 с образованием преимущественно дисульфидов происходит лишь в жестких условиях ($140—155^\circ\text{C}$) при большом избытке полифторалкена, что обеспечило доступность для исследования ряда ПФАСХ



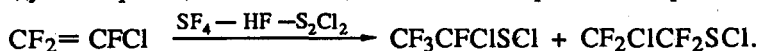
$\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CF}_3, \text{CF}_3\text{O}$; $\text{X} = \text{H}, \text{F}$.

Препаративная ценность этих реакций заметно расширяется при осуществлении процессов в присутствии катализаторов. В системе $\text{SF}_4-\text{HF}-\text{S}_2\text{Cl}_2$ в относительно мягких условиях 1,2-дихлордифторэтилен превращен в 1,2-дихлортрифторсульфенилхлорид [36]. Считают, что ионизация S_2Cl_2 в присутствии SF_4 и HF облегчает электрофильное присоединение катиона монохлористой серы по кратной связи, а наличие в реакционной смеси фторид-иона и образующегося хлора способствует однозначному образованию сульфенилхлорида

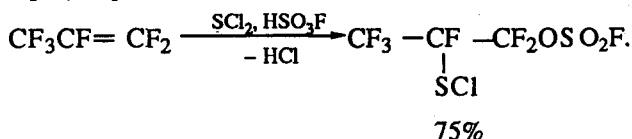


Аналогично в этих условиях взаимодействует с S_2Cl_2 трифторхлорэтилен, однако

продуктами реакции оказались два возможных региоизомера

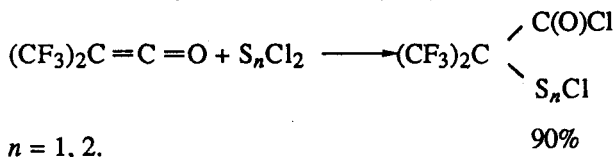


С двухлористой серой и фторсульфоновой кислотой (1:3) при 40—60°C гексафторпропилен образует продукт сопряженного присоединения с элиминированием HCl [37, 38]



Смесь хлорсульфоновой кислоты и SCl_2 дает аналогичный продукт с выходом 34%. В сопряженных реакциях этого типа S_2Cl_2 дает смеси веществ, содержащие, наряду с сульфенилхлоридами, тиосульфенилхлориды и трисульфиды.

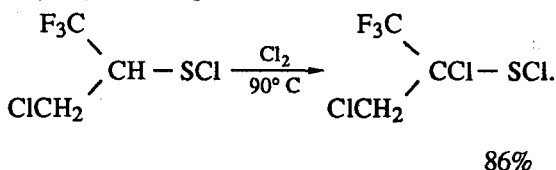
В условиях специфической сольватации связи S—Cl (ацетонитрил, бензонитрил, POCl_3 и SO_2) моно- и двухлористая сера присоединяются к гексафтордиметилкетену с образованием сульфенил- и тиосульфенилхлоридов [39]



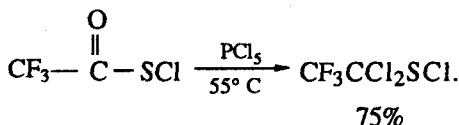
Особенно легко (при отрицательных температурах) осуществляются эти реакции в ацетонитриле.

5. Функционализация соединений со связью S—Cl

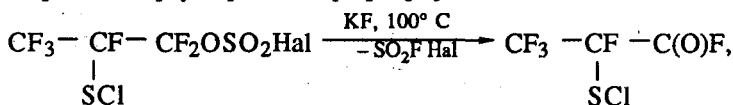
Связи C—H в α -положении к атому серы сульфенилхлоридов легко хлорируются, что позволило получить недоступный другими методами 1-трифторметил-1,2-дихлорэтилсульфенилхлорид [15]



Трифторацетилсульфенилхлорид в мягких условиях превращается в 1,1-дихлортрифторэтилсульфенилхлорид при взаимодействии с PCl_5 [40]



Образующиеся при сопряженном присоединении SCl_2 и HSO_3F или HSO_3Cl к гексафторпропилену сульфенилхлориды при нагревании с KF превращаются во фторангидрид α -хлорсульфенилтетрафторпропионовой кислоты [38]



Hal = F, Cl.

74%

Хлорангидрид α -хлорсульфенилгексафторизомасляной кислоты в мягких условиях

$$(\text{CF}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C(O)Cl} \\ \diagdown \text{SCl} \end{array} + \text{ROH} \xrightarrow{-\text{HCl}} (\text{CF}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C(O)OR} \\ \diagdown \text{SCl} \end{array}$$

$$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{SCl} \xrightarrow{(\text{CF}_2\text{NCl})_3} \text{CF}_3\text{CFXSCl},$$
$$(\text{CF}_3)_2\text{CCl}-\text{S} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array} \xrightarrow[250^\circ \text{C}]{\text{Cu}} (\text{CF}_3)_2\text{CCl}-\text{SCl} + (\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{O}.$$

80% 20%

$$\begin{array}{c}
 \text{F}_3\text{C} \\
 \diagdown \\
 \text{C}=\text{S}=\text{O} \\
 \diagup \\
 \text{F}_3\text{C}
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{Cl}_2\text{C}=\text{S}}
 \left[\begin{array}{c}
 \text{F}_3\text{C} \quad \text{S}-\text{O} \\
 \diagdown \quad \quad | \\
 \text{F}_3\text{C} \quad \text{S}-\text{Cl} \\
 \quad \quad | \\
 \quad \quad \text{Cl}
 \end{array} \right]
 \longrightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{F}_3\text{C} \quad \text{SCl} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{F}_3\text{C} \quad \text{SCCl} \\
 \quad \quad || \\
 \quad \quad \text{O}
 \end{array}
 \xrightarrow[110^\circ \text{C}]{- \text{COS}}
 \begin{array}{c}
 \text{F}_3\text{C} \quad \text{CCl}-\text{SCl} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{F}_3\text{C} \quad \text{SCCl} \\
 \quad \quad || \\
 \quad \quad \text{O}
 \end{array}
 \xrightarrow[110^\circ \text{C}]{- \text{COCl}_2}
 \left[\begin{array}{c}
 \text{F}_3\text{C} \quad \text{S} \\
 \diagdown \quad | \\
 \text{F}_3\text{C} \quad \text{S}
 \end{array} \right]
 \longrightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{F}_3\text{C} \quad \text{S}-\text{S}-\text{CF}_3 \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{F}_3\text{C} \quad \text{S}-\text{S}-\text{CF}_3
 \end{array}$$

III. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

К настоящему времени изучены особенности реакционной способности ПФАСХ в большинстве типов превращений, присущих сульфенилхлоридам алифатического ряда. Наиболее широко освещены реакции полифторалкилтиолирования разнообразных нуклеофильных реагентов, ароматических и гетероароматических соединений, а также реакции ПФАСХ с непредельными соединениями. Полученные сведения позволяют считать ПФАСХ соединениями с высокой реакционной способностью, однако существенно более умеренной, чем у нефторированных аналогов.

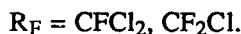
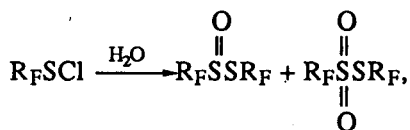
1. Реакции с нуклеофильными агентами

Взаимодействие ПФАСХ с нуклеофильными реагентами осуществляется по уравнению

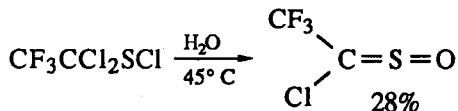


Принято считать, что эти реакции проходят по механизму типа S_N2 , в котором входящая и уходящая группы находятся в вершинах тригональной бипирамиды [47].

Реакции с О-нуклеофилами. Гидролиз ПФАСХ детально рассмотрен в обзоре [3] на примере CF_3SCl . Дополнительно показано, что рассматриваемые соединения, в отличие от нефторированных аналогов, устойчивы к воде. Лишь при продолжительном встряхивании с водой в некоторых случаях получают конечные продукты гидролиза — дисульфиды и сульфокислоты. Авторам работы [48] удалось остановить гидролиз фторхлорметилсульфенилхлоридов на стадии образования тиолсульфинатов и/или тиолсульфонатов

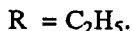
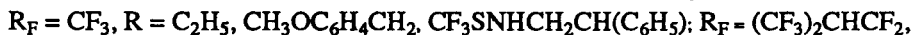


1,1-Дихлортрифторэтилсульфенилхлорид при 45°C за 48 ч в воде частично превращается в хлортрифторметилсульфин [23, 49]

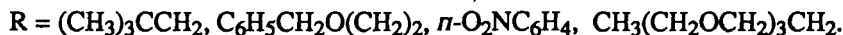
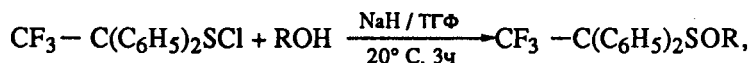


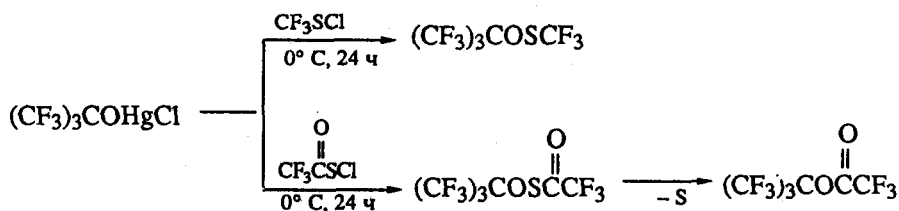
α -Хлоргексафторизопропилсульфенилхлорид в этих условиях не изменяется [46].

К спиртам ПФАСХ столь же устойчивы, как и к воде. Стабильные эфиры полифторалкилсульфеновых кислот в относительно мягких условиях получены в присутствии акцепторов HCl ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, Py) [50, 51] и лишь в некоторых случаях без акцепторов при нагревании [26]

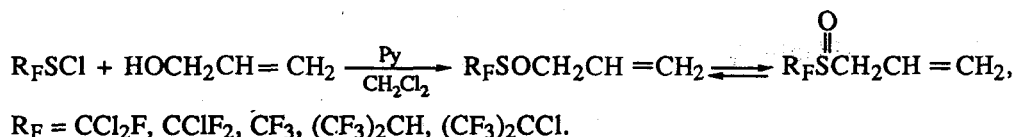


Более легко ПФАСХ вступают в реакции с алкоголями и фенолями щелочных металлов и, особенно, ртути [30, 52]. Ацилсульфенилхлориды в этих условиях дают продукты десульфуризации.

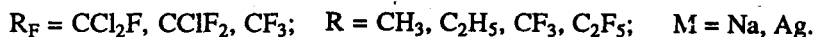




При взаимодействии ПФАСХ с аллиловым спиртом в присутствии пиридина образуются равновесные смеси эфиров сульфеновых кислот и продуктов их [2, 3]-сигматропной перегруппировки со значительным преобладанием последних [53]. При нагревании или при увеличении электроноакцепторных свойств полифторалкильной группы содержание сульфената в смеси возрастает.

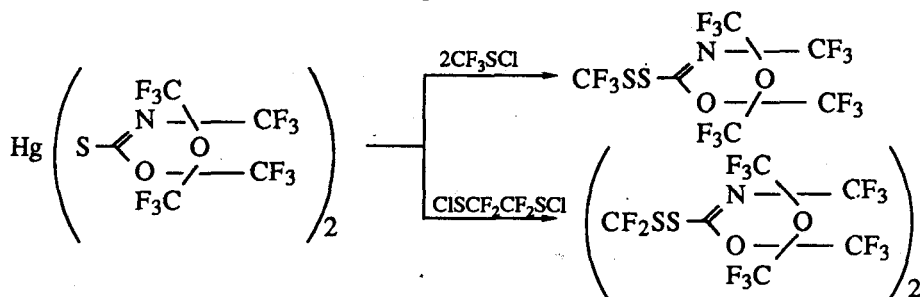
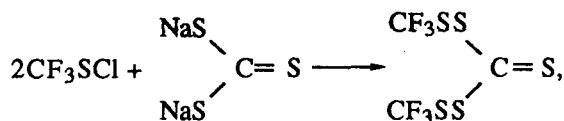
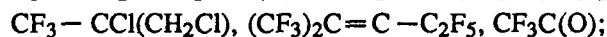


С солями карбоновых кислот ПФАСХ образуют смешанные ангидриды сульфеновых и карбоновых кислот, которые отличаются от нефторированных аналогов повышенной стабильностью [54, 55]. С увеличением числа атомов фтора у α-углеродного атома их выход возрастает



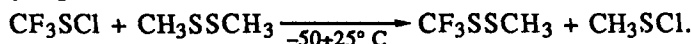
По активности в реакциях электрофильного присоединения и замещения полученные смешанные ангидриды более активны, чем ПФАСХ [55].

Реакции с S-нуклеофилами. Тиолаты или тиолы в присутствии акцепторов HCl взаимодействуют с ПФАСХ, давая несимметричные дисульфиды [22, 24, 26, 32, 56—63]. Сильные основания способствуют симметризации этих веществ, что может быть причиной резкого снижения выхода целевых продуктов.

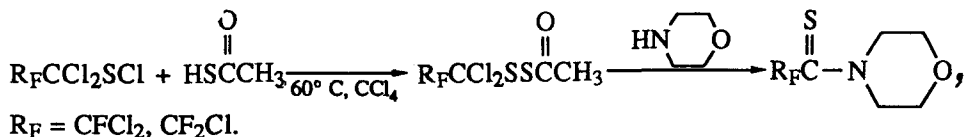


В аналогичные реакции вступают и диалкилдисульфиды. Так, CF_3SCl в мягких условиях взаимодействует с диметилсульфидом с образованием несимметричного

дисульфида [64]



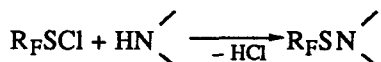
Образующиеся в реакциях α , α -дихлорполифторалкилсульфенилхлоридов с тиоуксусной кислотой дисульфиды легко расщепляются морфолином с образованием морфолидов фторхлортиоуксусных кислот [65]



Предполагают первоначальную деструкцию дисульфидов в дитираны $\text{R}_\text{F} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{S} \end{array}$

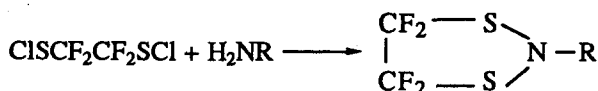
десульфуризацию последних в хлорангидриды тиокислот $\text{R}_\text{F}\text{C}(\text{S})\text{Cl}$, дающих с морфолином соответствующие морфолиды.

Реакции с N-нуклеофилами. Реакции ПФАСХ с N-нуклеофилами с образованием полифторалкилсульфенамидов широко изучены. В эти реакции вступают аммиак [15, 30, 66], первичные [30, 51, 67—69], вторичные [10, 15, 19, 30, 70—74] амины, первичные и вторичные амиды карбоновых кислот [75—78], амиды сульфокислот [79]



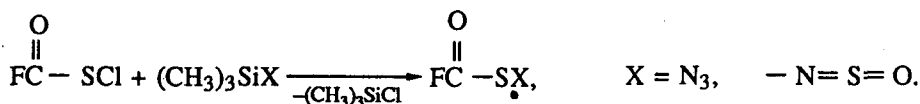
Обычно реакции осуществляют в присутствии акцепторов HCl , в качестве которых применяют третичные амины, такие как триметил-, триэтиламин, пиридин или избыток вступающего в реакцию амина. В ряде случаев лучшие результаты получены при взаимодействии ПФАСХ с амидами металлов.

При взаимодействии аммиака и первичных аминов с избытком ПФАСХ происходит введение второй или третьей полифторалкилтиогруппы к атому азота [3]. Тетрафторэтил-1,2-дисульфенилхлорид в реакции с первичными аминами дает 1,3,2- дити-азолидины [69]

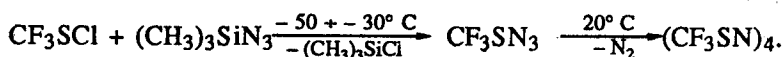


Полифторалкилсульфенамиды заметно более стабильны, чем их нефторированные аналоги. Их термическая и гидролитическая стабильность возрастает с повышением электроноакцепторных свойств полифторалкильной группы и снижается с повышением основности амина. Многие из полученных сульфенамидов обладают высокой биологической активностью. Среди них найдены высокоактивные вещества, представляющие интерес для сельского хозяйства и медицины. Данные о структуре и биологической активности сульфенамидов, полученных из N-нуклеофилов и ПФАСХ, приведены в табл. 1 и 2.

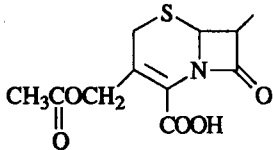
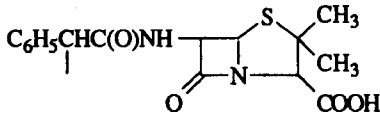
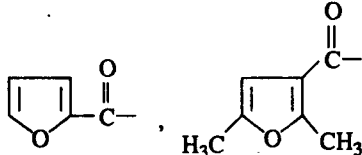
N-Силилированные соединения сульфенилируются ПФАСХ с выделением триметилхлорсилана. Этим путем получены стабильные фторкарбонилтиолированные азид и тионилимин [59]

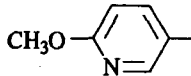
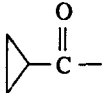
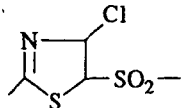


Полученный аналогичным способом трифторметилтиоазид уже при 20°C превращается в *тетракис*-(трифторметил)тиазил [127]

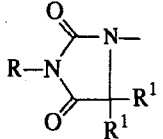
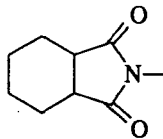
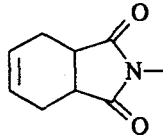
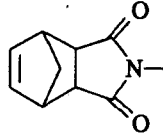
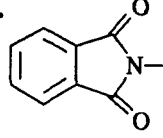


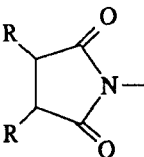
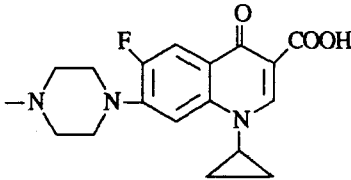
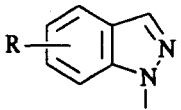
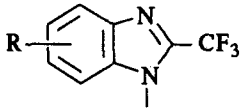
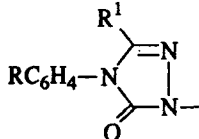
Биологически активные сульфенамиды, полученные реакциями ПФАСХ с первичными и вторичными аминами ($R_F-S-NR^1R^2$)

R_F	R^1	R^2	Активность	Ссылка
$CFCl_2$, CF_3CCl_2 , CF_2ClCCl_2 , $CFCl_2CFCI$, $CF_2ClCFCI$, $CFCl_2.CCl_2$, CCl_3CF_2	RSO_2- , $R = Alk, Ar, N(CH_3)_2$	$Alk, All,$ $IC \equiv CCH_2, Ar$	Гербициды, инсектициды, микробициды, фунгициды, антигельминтные средства	[80—88]
$CFCl_2$	$R_2N-C(O)C_6H_4-$, $R = H, Alk, Ar$	CF_3	Фунгициды, микробициды	[89—91]
CF_3		H	Антибактериальная активность	[92]
CF_3		H	Антибактериальная активность	[51]
$CFCl_2$, $CFCl_2CCl_2$, $CFCl_2CFCI$	$R-C_6H_4-C(O)-$ $R = H, Hal, CF_3, CH_3O$	$C_6H_5, p-F-C_6H_4$	Фунгициды, акарициды, про- тивомоскитные средства	[93—98]
$CFCl_2CCl_2$, $CFCl_2CFCI$		C_6H_5	Фунгициды, акарициды	[99, 100]

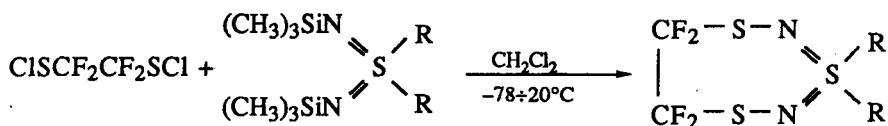
CFCl_2	X(O)C— X = H, F	Ar	Фунгициды, антимикробная активность	[101—103]
CFCl_2	Ar—NH—C(O)—	Ar	Фунгициды	[102]
CFCl_2	RX—C(O)NH—C(O)— $\text{X = O, S, N; R = Alk, Ar}$	Alk, All	Фунгициды	[67, 68, 104, 105]
$\text{CFCl}_2, \text{CF}_2\text{Cl}, \text{CF}_3$	$(\text{RO})_2\text{P(X)—}$ R = Alk, Ar X = O, S	Alk	Инсектициды	[106, 107]
$\text{CFCl}_2\text{CCl}_2$	$\text{R—N=C—SC}_2\text{H}_5$ $\quad \quad $ R = Alk	Alk, Ar	Гербициды, лепидоптерицидная активность	[108]
$\text{CFCl}_2\text{CCl}_2$			Фунгициды	[109]
CFCl_2		H, Alk, C_6H_5	Фунгициды	[110]
$\text{CFCl}_2, \text{CFCl}_2\text{CCl}_2$	$\text{PhCH}_2\text{C(O)—}$	CH_2CN	Фунгициды	[111]

Биологически активные сульфенамиды, полученные реакциями ПФАСХ со вторичными циклическими аминами и амидами (R_F-S-NR_2)

R_F	R_2N-	Активность	Ссылки
$CFCl_2$	 <p>$R = \text{Alk, Ar, SAlk, } R^1 = \text{H, CH}_3$</p>	Антимикробная, гербициды, фунгициды, инсектициды	[112—115]
CF_2ClCCl_2 , $CF_2ClCFCl$		Гербициды, инсектициды	[84]
$CFCl_2$, $CFCl_2CCl_2$		Противоклещевое действие, фунгицид	[101, 116]
$CFCl_2$		Антимикробная активность	[117]
$CFCl_2$, $CFCl_2CCl_2$		Гербициды, инсектициды	[83, 84, 118, 119]

CFCl_2 , $\text{CFCl}_2\text{CCl}_2$	 $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$	Микробициды, фунгициды	[120, 121]
CFCl_2		Антибактериальная активность	[122]
CF_3 , CFCl_2	 $\text{R} = \text{H}, \text{OAlk}, \text{SAlk}$	Средство для защиты растений	[123]
CFCl_2	 $\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{CF}_3, \text{SCF}_3$	Гербициды	[124]
CFCl_2	 $\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{F}, \text{Alk}; \text{R}^1 = \text{H}, \text{Alk}$	Фунгициды	[125, 126]

Силилированные по азоту сульфодиимиды с 1,2-бис-(хлорсульфенил)тетрафторэтаном с высоким выходом образуют кристаллические 1,3,5-тритиа-2,4-дiazе-пины [128]



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5.$

В то же время, гексаметилдисилазан тиолируется CF_3SCl по связи $\text{N}-\text{H}$. Акцептором HCl в этой реакции выступает вторая молекула гексаметилдисилазана [28, 51].

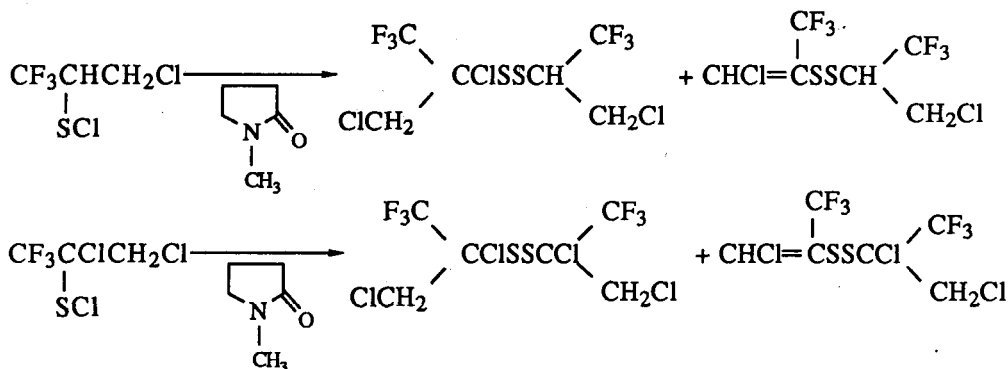
Третичные амины превращают ПФАСХ в дисульфиды [129]. По этой причине дисульфиды часто являются побочными продуктами в реакциях, где третичные амины используются в качестве акцепторов HCl .



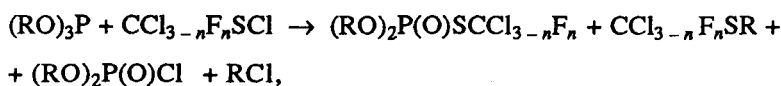
$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{Cl}, \text{CFCl}_2.$

1-Трифторметил-2-хлорэтилсульфенилхлорид и 1-трифторметил-1,2-дихлорэтилсульфенилхлорид в *N*-метилпирролидоне превращаются соответственно в тиокарбонильное соединение $\text{CF}_3\text{C}(\text{S})\text{CH}_2\text{Cl}$ и тиирен $\text{CF}_3-\text{C}=\text{CH}$, которые с исходными

сульфенилхлоридами дают смеси несимметричных дисульфидов [15]



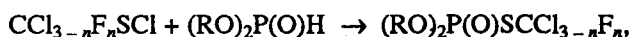
Реакции с Р-нуклеофилами. Реакции ПФАСХ с Р-нуклеофилами широко изучены в поисках новых инсектицидных препаратов. Взаимодействие триалкил- и диарилалкилфосфитов с трихлор-, хлордифтор-, дихлорфтор- и трифторметилсульфенилхлоридами [130—133] происходит в столь же мягких условиях, как и с нефторированными алкилсульфенилхлоридами. Основными продуктами реакций являются соответствующие тригалогенметилтиолфосфаты. Наряду с ними образуются продукты «аномального» распада промежуточного фосфорана — тригалогенметилалкилсульфиды и примеси других веществ.



$n = 0 \div 3; \text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}.$

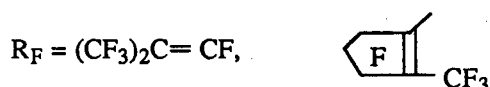
Аналогично вступают в реакции тригалогенметилсульфенилхлориды и с диалкил- или натрийдилалкилфосфитами. Лишь в работе [133] удалось подобрать условия, при которых диизопропил- и ди(триметилсилил)фосфиты количественно превращаются

в соответствующие тригалогенметилтиолфосфаты

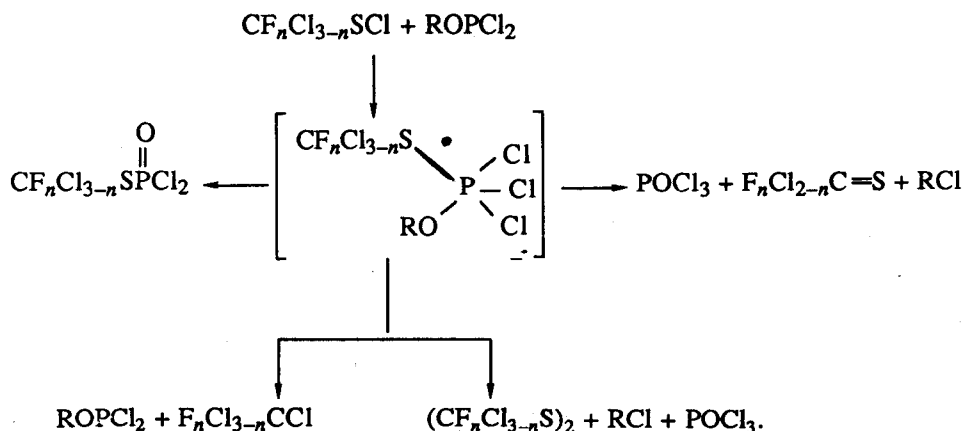


$$n = 1 \div 3; \text{R} = \text{изо-C}_3\text{H}_7, (\text{CH}_3)_3\text{Si}.$$

Сульфенилхлориды с высокоэлектрофильными перфторалкенильными группами взаимодействуют с триалкилфосфитами с образованием исключительно перфторалкенилалкилсульфидов [19]



Реакции тригалогенметилсульфенилхлоридов с алкилдихлорфосфитами при $-30 \div -20^\circ\text{C}$ приводят к тригалогенметилтиолдихлорфосфатам с выходом около 50% [134, 135]. Наряду с ними образуются примеси продуктов ряда побочных реакций, относительные количества которых существенно зависят от количества атомов фтора в тригалогенметильной группе

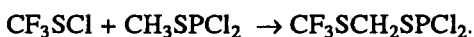


Моно-, ди- и тритиофосфиты с тригалогенметильными группами расщепляются тригалогенметилсульфенилхлоридами на смесь симметричных и несимметричных дисульфидов [135]



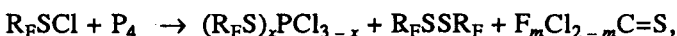
$$x = 1 \div 3; \text{R}_\text{F}, \text{R}'_\text{F} = \text{CF}_n\text{Cl}_{3-n}, \quad n = 1 \div 3.$$

В отличие от них метилтиодихлорфосфит вступает в эти реакции как СН-кислота [134]



34%

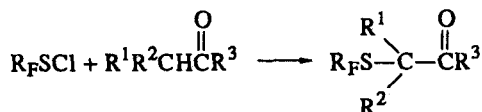
В мягких условиях (-80°C) тригалогенметилсульфенилхлориды взаимодействуют с белым фосфором, образуя главным образом диалкилдитиохлорфосфиты с примесью других веществ [135]



$$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_n\text{Cl}_{3-n}, \quad n = 1 \div 3; \quad x = 1 \div 3; \quad m = 1, 2.$$

Реакция 1,2-бис-(хлорсульфенил)тетрафторэтана с бис-(триметилсилил)фосфонитами и бис-(триметилсилил)арсенитами приводит к тиофосфетанам и дитиоарсоанам

Реакции ПФАСХ с карбонильными соединениями

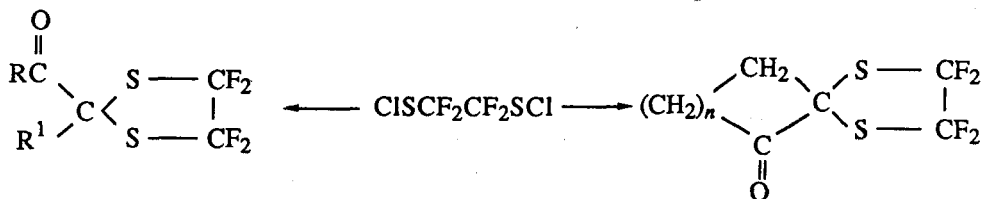


R_F	R^1	R^2	R^3	Ссылки
$CF_3, CFCl_2$	CH_3	CH_3	H	[137]
$CF_3, ClCH_2CH(CF_3),$ $CH_3OOC-C(=CF_3)-CF_3$	H	H	CH_3	[26, 137, 139]
CF_3	CH_3	CH_3	CH_3	[137, 138]
CF_3, CF_2H	H	H	$(CH_3)_3C$	[16]
$ClCH_2CH(CF_3)$	H	H	C_6H_5	[139]
CF_3	H	CH_2CH_2Cl	$X-C_6H_5$	[140, 141]
$ClSCF_2CF_2$	H	H	$CH_3C(O)$	[142]
$CF_3, ClCH_2CH(CF_3)$	H	$COOC_2H_5$	CH_3	[139, 143]
$ClCH_2CH(CF_3)$	H	$CH_3C(O)$	CH_3	[139]
$ClCH_2CH(CF_3)$	CH_3	$COOC_2H_5$	CH_3	[139]
CF_3	$CH_3C(O)CH_2CH_2$	$COOC_2H_5$	CH_3	[144]
CF_3	H	$C(O)NHC_6H_5$	CH_3	[143]
CF_3	H	$C(O)NHC_6H_5$	C_6H_5	[143]
CF_3	H	$C(O)NHC_6H_5$	C_6H_5	[143]
CF_3	H	$C(O)NH_2$	C_6H_5	[145]
CF_3	H	$C(S)NHC_6H_4Br$	CH_3	[145]
CF_3	H	$R-C=N-C_6H_5$	C_6H_5NH	[143]
		$R = CH_3, C_6H_5$		
CF_3	H	$(R-C=N-CH_2-)_2$	CH_3, C_6H_5	[146]
		$R = CH_3, C_6H_5$		

лот [16, 26, 137, 147]; конкретные примеры реакций этого типа приведены в табл. 3. Модифицированные ПФАСХ карбонильные соединения широко вовлекались в синтезы биологически активных веществ (см. схему), в том числе пиразолов и пиразолонов [139, 148], оксазепинов [145], хинолинонов [149], 1,3-оксатиолов [139], использующихся в синтезах цефалоспориновых антибиотиков, полифторалкилтиокарбоновых кислот [139, 143, 150] и 1,3-оксатиоланонов [139].

В большинстве реакций ПФАСХ с карбонильными соединениями образуются продукты только монозамещения [143, 147], однако в случае ацетона и бензоил-ацетамида отмечалось образование продуктов бис-полифторалкилтиолирования [137, 139, 145].

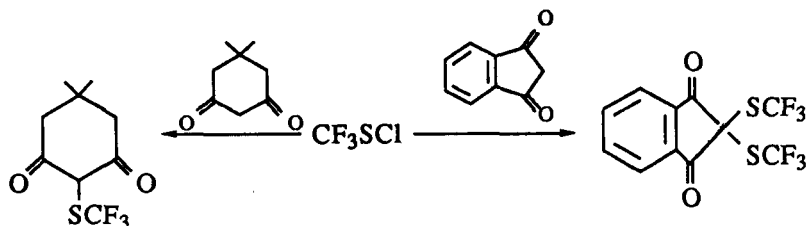
1, 2-бис-(Хлорсульфенил)тетрафторэтан с ациклическими и циклическими карбонильными соединениями образует только гетероциклические продукты дизамещения [142, 151]



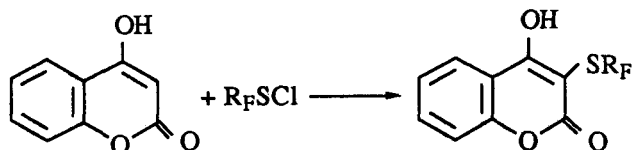
$R = CH_3, (CH_3)_3C; R^1 = H, C(O)CH_3; n = 1, 2.$

Продукты монозамещения 1,3-циклогексатионов CF_3SCl образуются даже при избытке сульфенилхлорида, а в аналогичной реакции 1,3-индандиона получен только ди-

замещенный продукт [147]

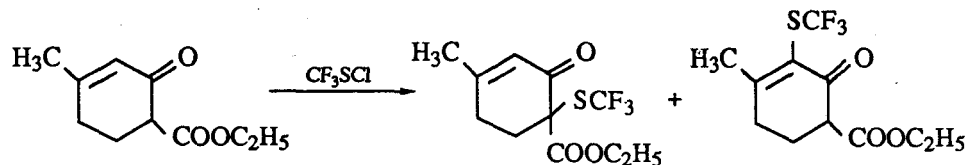
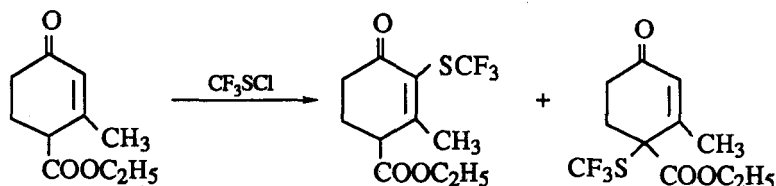


Влияние строения ПФАСХ на условия тиолирования карбонильных соединений еще не изучено. Лишь на примере 4-оксикумарина установлено, что образование 3-полифторалкилтиолированных производных затрудняется с повышением электроноакцепторных свойств полифторалкильной группы [152]

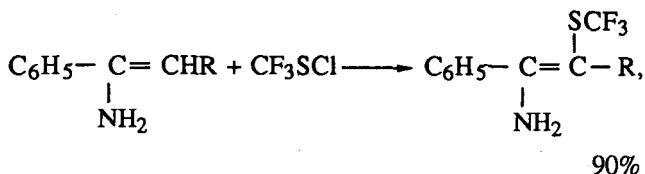


$R_F = \text{ClCH}_2 - \text{CH}(\text{CF}_3), \text{CCl}_2\text{FCF}_2, \text{CH}_3\text{OOC} - \text{C}(\text{CF}_3)_2.$

Обычно реакции полифторалкилтиолирования кетонов осуществляются региоспецифично в α -положение к группе $\text{C}=\text{O}$. Вместе с тем, циклогексенонкарбоновые кислоты, имеющие два CH -кислотных центра, дают смеси двух продуктов с преобладанием продукта тиолирования по более активному центру [144]

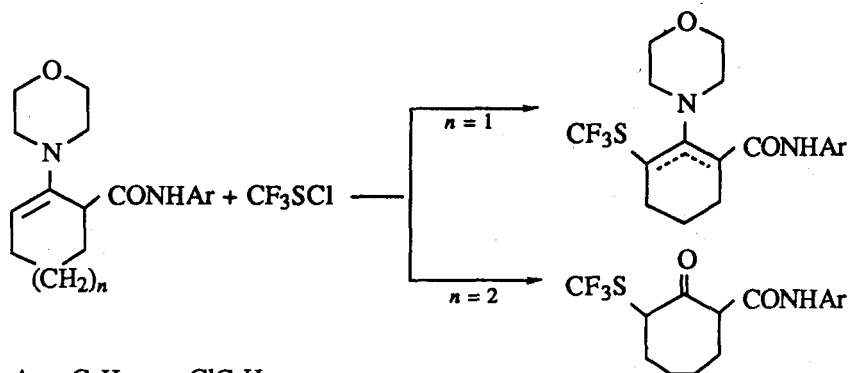


Енамины взаимодействуют с ПФАСХ подобно енолизирующимся кетонам, давая продукты монозамещения [145]

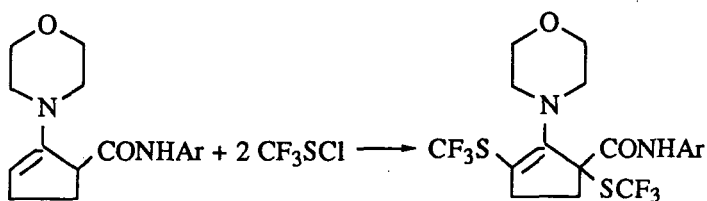


$R = \text{C}(\text{O})\text{NH}_2, \text{CN}.$

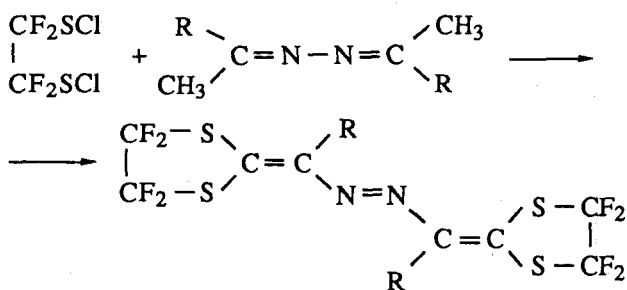
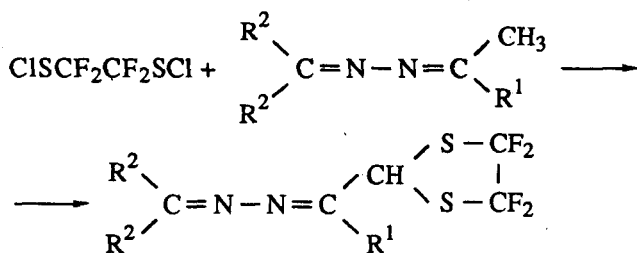
При этом енамины на основе производных циклогексанон- и циклогептанон-2-карбоновых кислот в присутствии пиридина тиолируются только по незамещенному 2-по-



В отличие от них более напряженные производные циклопентанон-2-карбоновых кислот при избытке CF_3SCl превращаются в продукты 2,5-дителиолирования [153]

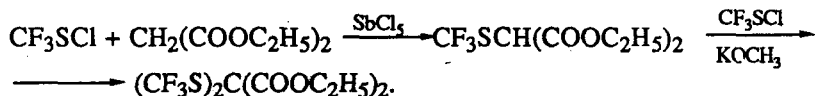


1,2-бис-(Хлорсульфенил)тетрафторэтан легко тиолирует азины, содержащие метильные группы. Реакция сопровождается выделением HCl и приводит либо к дителио-азинам, либо к *транс*-диазенам [154]

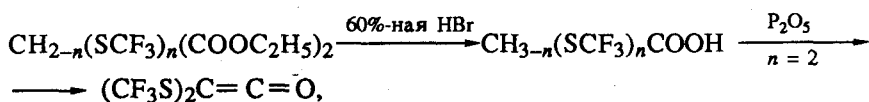


Малоновый эфир, в отличие от кетонов, взаимодействует с трифтор- и дифтор-

хлорметилсульфенилхлоридами только при нагревании выше 100°C, давая моно- и ди-замещенные продукты [148]. Мягкое трифторметилтиолирование малонового эфира происходит лишь при электрофильном катализе; причем продукт монотиолирования в присутствии оснований вступает в дальнейшую реакцию с CF₃SCl [155]

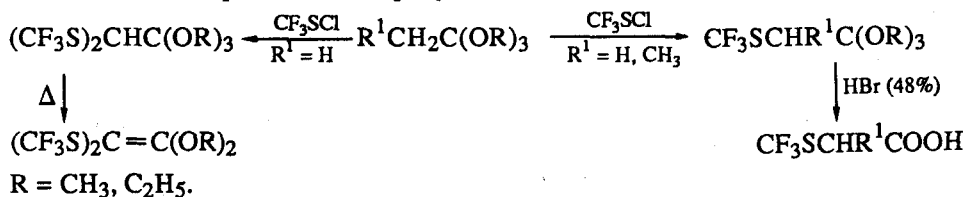


Полученные полифторалкилтиомалонаты превращены в замещенные уксусные кислоты и бис-(трифторметилтио)кетен [155]

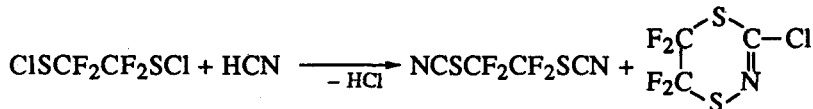


$n = 1, 2.$

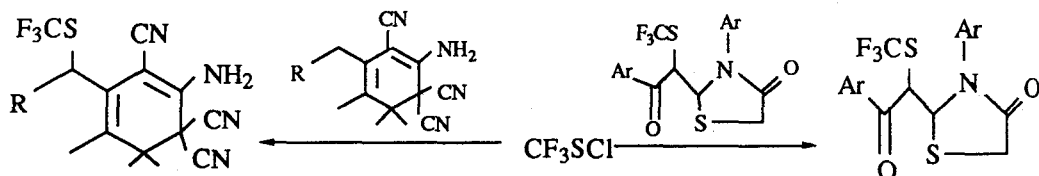
Ортоэфиры карбоновых кислот в мягких условиях (–5°C) образуют продукты моно- а в некоторых случаях и дитрифторметилтиолирования, которые оказались хорошими предшественниками ряда ценных продуктов [156]



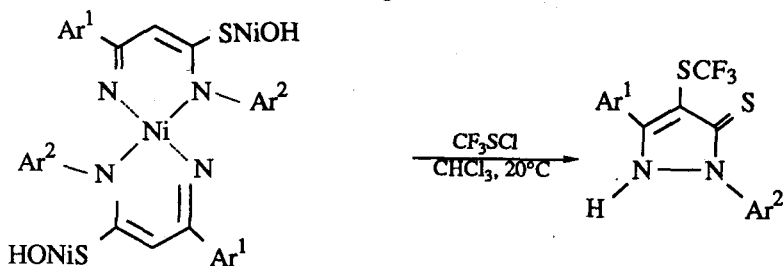
В реакции 1,2-бис-(хлорсульфенил)тетрафторэтана с HCN легко образуется 1,2-дитиоциантетрафторэтан и примесь (4%) 1,4,2-дитиазена [157]



Трифторметилтиолирование достаточно легко происходит по СН-кислотному центру, активированному циклогексадиеновыми [158] или тиазолидиновыми [159] циклами



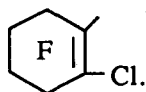
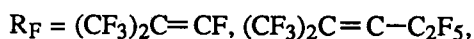
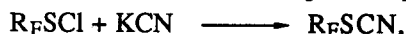
В ряде случаев трифторметилтиолирование соединений сопровождается гетероциклизацией. Например, никелевый комплекс анилада β-аминотиокоричной кислоты превращается в замещенный 3-пиразолин-5-тион [160]



$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{ClC}_6\text{H}_4, \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4.$

Анилиды N-бензоиламида бензоилтиоуксусной кислоты при трифторметилтиолировании превращаются в 1,3-оксазолин-4-тион, причем CF_3S -группа является уходящей при гетероциклизации [145].

Металлоорганические соединения легко взаимодействуют с ПФАСХ. Это позволило провести сульфенилирование фторкарбонилсульфенилхлоридом алкиллитиевых соединений [59], а 1,2-бис-(хлорсульфенил)тетрафторэтаном — различных литийацетиленов [161]. В мягких условиях однозначно осуществляются реакции перфторалкенилсульфенилхлоридов с KCN [162]. При этом образуются стабильные алкенилтиоцианаты, что свидетельствует о стабилизирующих эффектах *pd*-взаимодействий в триаде $\text{F}-\text{C}-\text{S}$ и в четырехцентровых системах $\text{F}-\text{C}-\text{C}-\text{S}$.

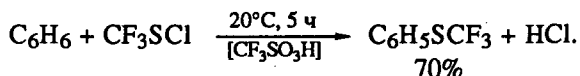


Менее однозначно осуществляются реакции трифторметилтиолирования натриевого производного нитромалонового эфира [163], а также реакции тригалогенметилсульфенилхлоридов с солями такой сильной CH -кислоты, как тетраалкилметилendifосфонат [164].

2. Реакции с ароматическими и гетероароматическими соединениями

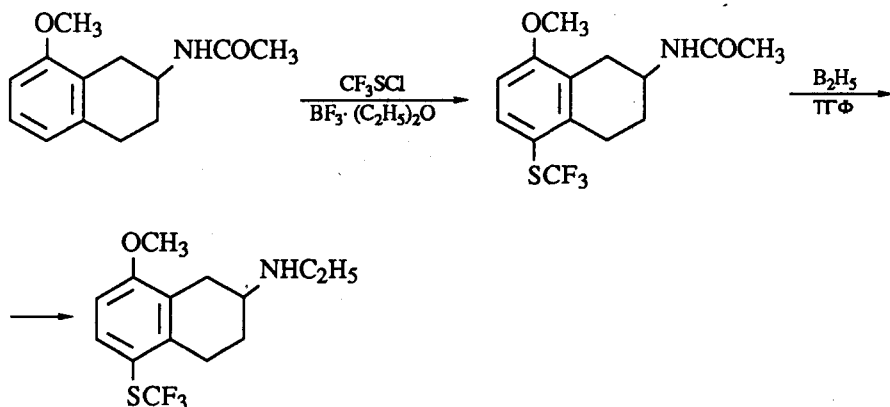
В последнее десятилетие интерес к полифторалкилтиолированным ароматическим и гетероароматическим соединениям возрос в связи с широкой перспективой поиска в их ряду биологически активных веществ с ценными свойствами. По этой причине возросло число работ по прямому тиолированию с помощью ПФАСХ различных типов веществ ароматического и гетероароматического ряда. Сейчас этот метод во многих случаях конкурирует с широко изученными ранее косвенными путями формирования полифторалкилтиогрупп в ароматической матрице [6].

Бензол тиолируется CF_3SCl при нагревании (100°C) в присутствии BF_3 или при 20°C в присутствии каталитических количеств $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ [165]



Аналогично вступает в реакцию толуол, давая смесь продуктов орто- и пара-замещения, а хлор- и бромбензолы в присутствии HF с небольшим выходом (до 25%) образуют смеси всех возможных изомеров лишь при 200°C .

При взаимодействии с трифторметилфенилсульфидом в присутствии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ трифторметилсульфенилхлорид выступает в основном как хлорирующий агент [165]. В то же время метоксигруппа в цикле облегчает тиолирование, что использовали в синтезе трифторметилтиолированных веществ с антидепрессантной активностью [166]

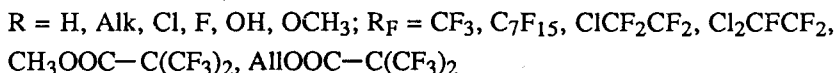
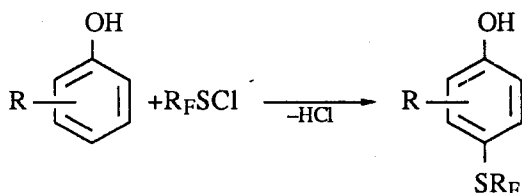


Ди- и триметоксibenзолы отличаются повышенной способностью к полифторалкил-

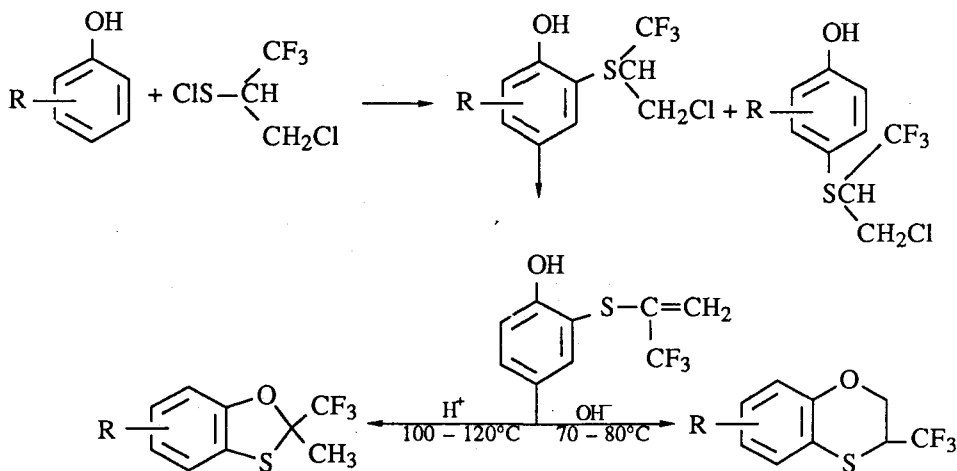
тиолированию. Причем 1,3-ди- и 1,3,5-триметоксibenзолы вступают в эти реакции без катализатора [167, 168]. Для тиолирования ароматических соединений с электроноакцепторными группами удобно использовать их магний- и ртутьпроизводные, в реакциях с которыми ПФАСХ не проявляют заметного хлорирующего действия [169].



Фенол и его производные, содержащие в ароматическом цикле заместители первого рода, взаимодействуют с ПФАСХ в отсутствие катализатора. В случае летучего CF_3SCl для связывания выделяющегося HCl реакции проводят в присутствии пиридина; иногда для повышения скорости тиолирования применяют в качестве катализатора кислоты Льюиса [3, 41, 72, 167, 168, 170]. В этих условиях орто- и мета-замещенные фенолы обычно тиолируются по пара-положению:

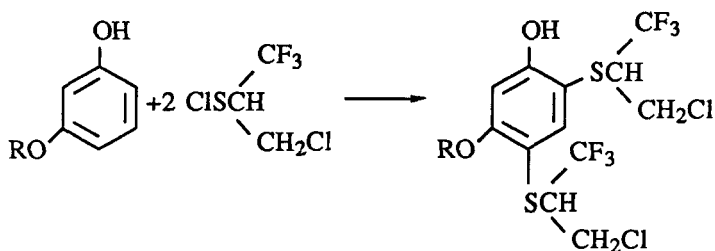


Лишь особо активные ПФАСХ, например $\text{ClCH}_2-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{SCl}$, образуют с фенолами смеси продуктов орто- и пара-замещения, причем селективность реакций возрастает в присутствии растворителя, природа которого в значительной степени определяет направление тиолирования [167]. Для отделения орто-тиолированных фенолов можно использовать их склонность к гетероциклизации



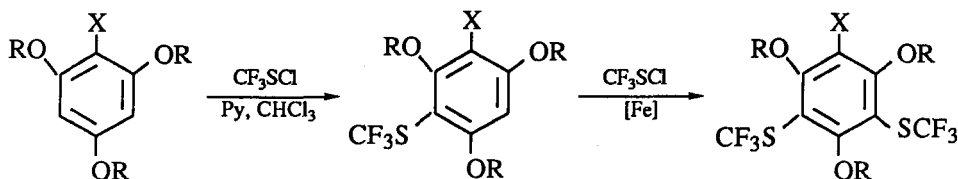
Пара-замещенные фенолы в отсутствие катализатора образуют продукты орто-замещения обычно при нагревании [41]. В общем для монозамещенных фенолов характерно заметное снижение способности к тиолированию ПФАСХ в ряду мета- > орто- >> пара-замещенных, а заместители первого рода по инактивирующей способности располагаются в обычный ряд $\text{CH}_3\text{O} > \text{CH}_3 \geq \text{F} \gg \text{Cl}$. Из изученных фенолов этого ряда наиболее активным оказался мета-метоксифенол, который при 20°C со всеми изученными ПФАСХ дает смеси продуктов орто- и пара-замещения, а при избытке сульфенилхлоридов образует даже продукты дизамещения [167]. Дигидроксibenзолы по активности в реакциях с ПФАСХ располагаются в тот же ряд,

что и монозамещенные фенолы. Наиболее активен из них резорцин, который также образует продукт дитиолирования при 20°C.



R = H, CH₃

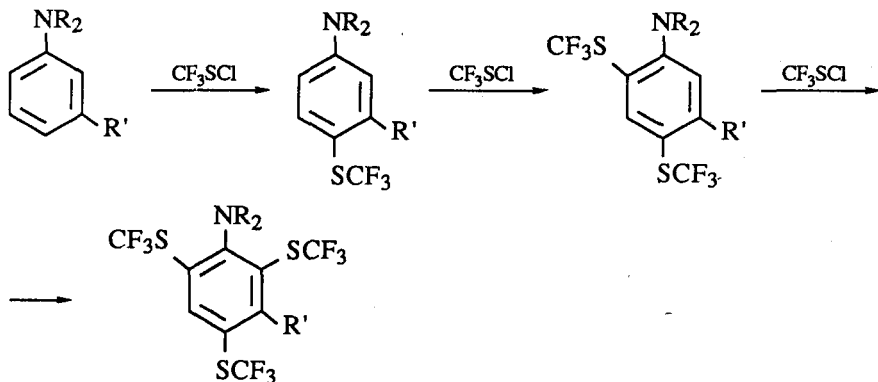
Фенолы с заместителями второго рода не взаимодействуют с ПФАСХ. Исключение составляют лишь производные резорцина и флороглюцина, которые в зависимости от условий образуют продукты замещения с одной или двумя молекулами CF₃SCl [168]



R = H, CH₃; X = CH₃(O)C, CH₃OOC, C(O)H.

Условия рассматриваемых реакций во многом определяются также природой ПФАСХ. С повышением электроноакцепторных свойств полифторалкильной группы и стерических эффектов у группы S—Cl полифторалкилтиолирование фенолов заметно подавляется [41, 167].

Заметно более активны в реакциях с CF₃SCl N,N-диалкиланилины, образующие продукты пара-замещения, а при наличии в молекуле активирующих HO- и CH₃O- групп — 2,4-ди- и 2,4,6-тризамещения [72]

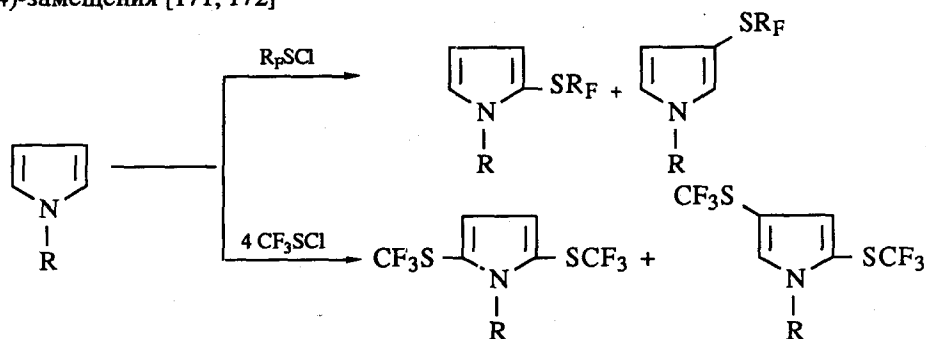


R = CH₃, C₂H₅; R' = H, OH, OCH₂CF₃.

Из первичных и вторичных ариламинов продукты С-трифторметилтиолирования дают лишь мета-гидрокси- и мета-алкоксипроизводные [72].

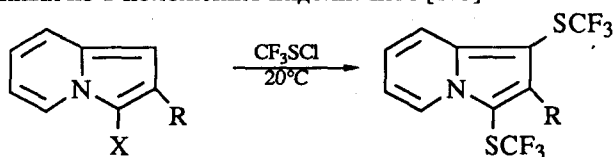
Из гетероароматических соединений в реакции с ПФАСХ в отсутствие катализатора вступают лишь вещества с высокими π-донорными свойствами.

Пиррол и N-метилпиррол в присутствии акцепторов HCl легко образуют продукты 2- и 2,5-замещения. В качестве побочных продуктов отмечают примеси соединений



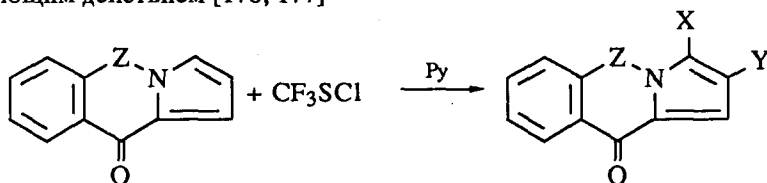
$R = \text{H}, \text{CH}_3$; $R_F = \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{Cl}, \text{CFCl}_2, \text{CF}_3\text{SCFCl}, \text{F}(\text{O})\text{C}, \text{C}_7\text{F}_{15}$.

Индол с CF_3SCl в этих условиях дает продукт С(3)-тиолирования [172]. Донорные заместители в пиррольном цикле облегчают, а акцепторные затрудняют тиолирование, направляя его в 3(4)-положения [172]. Особенно легко взаимодействуют с CF_3SCl индолизины, образующие 1,3-дизамещенные производные даже в случае ацетилированных по 1-положению индолизинов [173]



$X = \text{H}, \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$; $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

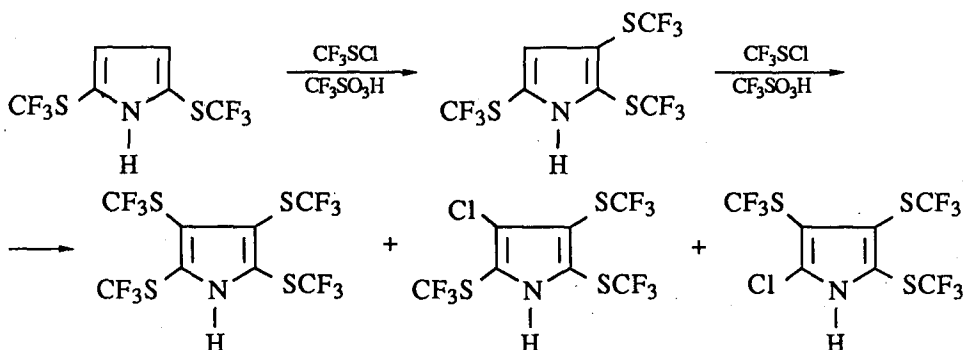
Полифторалкилтиолированные производные пирролов обладают высокой биологической активностью [174, 175]. Особо интересны CF_3S -замещенные в пиррольном цикле пирроло[2,1-b] [3] бензазепины, обладающие миорелаксantным и транквилирующим действием [176, 177]



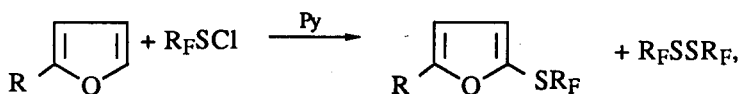
$Z = -\text{CH}=\text{CH}-$, $X = \text{SCF}_3$, $Y = \text{H}$; $Z = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; $X = \text{SCF}_3$, $Y = \text{H}$;

$X = \text{H}$, $Y = \text{SCF}_3$.

Теоретически интересен факт исчерпывающего трифторметилтиолирования пиррольного цикла, реализация которого в присутствии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ сопряжена с хлорирующими эффектами CF_3SCl и 1,2-миграцией трифторметилтиогруппы [178]

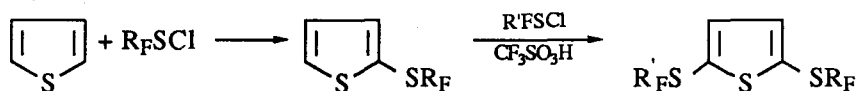


Фуран и сильван значительно труднее взаимодействуют с тригалогенметилсульфенилхлоридами в присутствии пиридина. Продуктами являются 2- или 5-тригалогенметилтиопроизводные фурана (сильвана) наряду с дисульфидами и полимерными веществами [171, 179]. Применение кислот Льюиса в качестве катализатора или $(C_2H_5)_3N$ как акцептора HCl оказалось неэффективным.



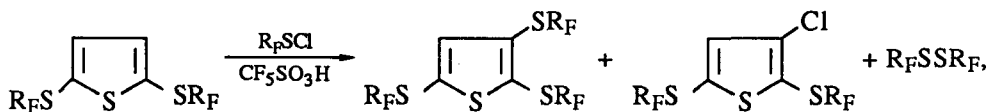
$R = H, CH_3$; $R_F = CF_3, CF_2Cl, CFCI_2$.

Еще труднее вступает в аналогичные реакции тиюфен. Монотиолирование происходит лишь при катализе $SnCl_4$ [180], в присутствии пиридина под давлением [171] или в CF_3COOH [181]. При катализе перфторалкансульфо-кислотами удалось получить продукты дизамещения [180, 182]



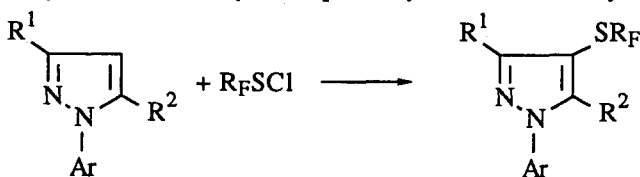
$R_F, R_F = CF_3, CF_2Cl, CFCI_2$.

При более глубоком тиолировании тиюфена проявляются хлорирующие свойства R_FSCl [165]



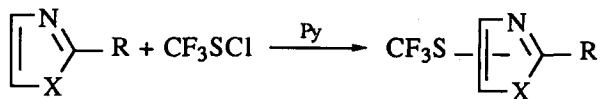
$R_F = CF_3, CF_2Cl$.

Селенофен вступает в реакцию с CF_3SCl подобно тиюфену [179]. Пятичленные гетероароматические соединения с двумя гетероатомами реагируют с ПФАСХ лишь при наличии электроноподающих заместителей. Так, N-арилпиразолы, несущие группы OH и NH_2 в 5-положении, тиолируются тригалогенметилсульфенилхлоридами по C(4)-атому. Полученные соединения, а также их S-оксиды и S-диоксиды проявляют высокую инсектицидную, акарицидную и нематоцидную активность [183—189]



$R_F = CF_3, CF_2Cl, CFCI_2$; $R^1 = H, \text{Alk}$; $R^2 = OH, NH_2$.

Аналогичными свойствами обладают активированные заместителями имидазолы и тиазолы; направление тиолирования в этом случае точно не установлено [171, 190]

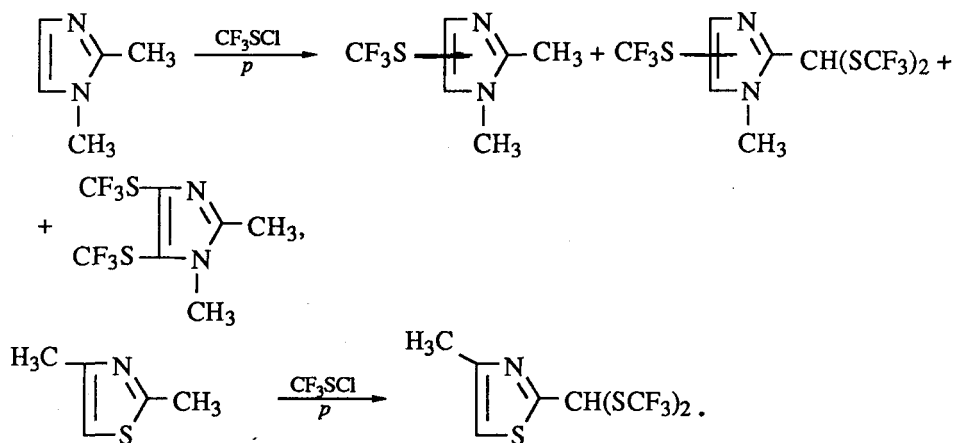


$X = S, R = NHSO_2CH_3, NHSO_2CF_3, NHCOCH_3$,

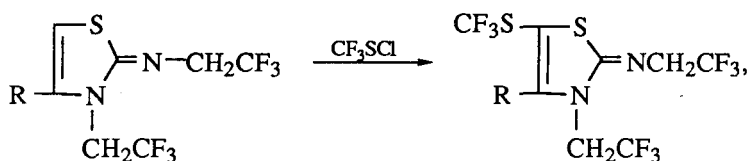
$X = NCH_3, R = SCH_3, SCH_2CF_3$.

При этом трифторметилтиолирование цикла 1,2-диметилимидазола под давлением сопровождается побочным тиолированием по CH_3 -группе в 2-положении, а в аналогичной реакции 2,4-диметилимидазола тиолирование 2- CH_3 -группы является единствен-

ным направлением реакции

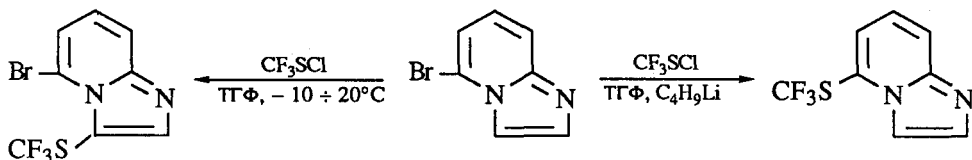


В то же время производные 2-аминотиазола легко трифторметилтиолируются по C(5)-атому [171]



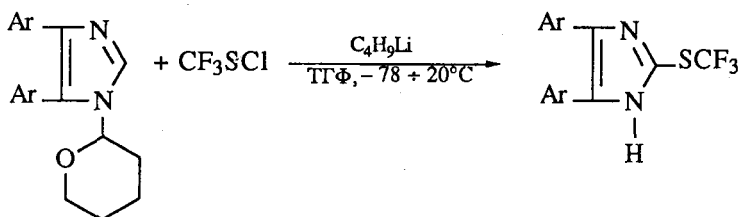
R = H, CH₃.

Реакция CF₃SCl с 5-бромимидазо[1,2-а]пиридином в мягких условиях селективно осуществляется по имидазольному, а после генерации карбанионного центра бутиллитием — по пиридиновому циклу [191, 192]

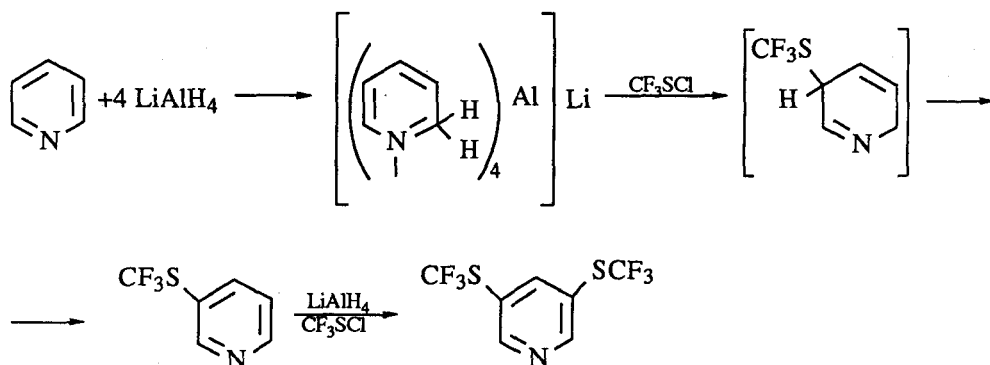


Полученные соединения обладают гипотензивным действием.

Бутиллитий широко используют для генерации активных в отношении ПФАСХ анионов ароматических [193] и гетероциклических [186, 194] соединений. Этим путем получена серия активных регуляторов давления крови из числа 2-трифторметилтио-4,5-диарилимидазолов [194]

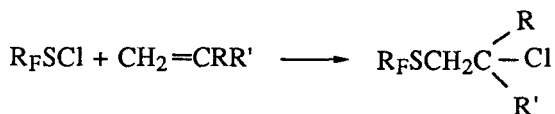


Трифторметилтиолирование пиридина удалось осуществить только после его восстановления в производное дигидропиридила [179, 195]. Основным продуктом реакции является продукт 3-замещения, наряду с примесью 3,5-бис-тиолирован-



3. Реакции с непредельными соединениями

Особенности электрофильных свойств ПФАСХ наиболее отчетливо проявились в их реакциях с алкенами [10, 13, 36, 39, 142, 196—203]. С этиленом и его гомологами только 1-трифторметил-2-хлорэтилсульфенилхлорид вступает в реакцию при 20°C. С появлением атомов фтора или накоплением CF₃- и других электронооттягивающих групп в α-положении к связи S—Cl температура реакций резко возрастает (до 100—150°C). В относительно мягких условиях такие соединения присоединяются к этиленам только в полярных растворителях, например CH₃CN, а стерически затрудненные ПФАСХ в отсутствие CH₃CN вообще не вступают в реакцию [10, 13, 196, 198]. При этом к терминальным этиленам присоединение ПФАСХ происходит исключительно по правилу Марковникова с образованием продуктов термодинамического контроля реакции



R, R' = H, Alk, Cl, OC₄H₉, OC(O)CH₃; R_F = ClCH₂CH(CF₃), ClCF₂CF₂, Cl₂CFCF₂, CH₃OOC—C(CF₃)₂.

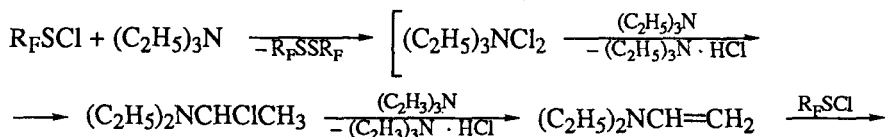
Образование обоих региоизомеров наблюдали только при осуществлении реакций в присутствии CF₃COOH, сильно повышающей скорость присоединения [197]

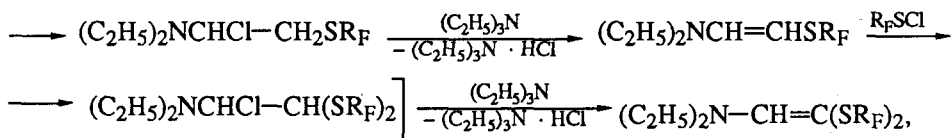


R = C₄H₉, BrCH₂, Br; R_F = CF₃, CF₂Cl, CFCF₂.

Существенной особенностью образующихся продуктов кинетического контроля реакции является их стабильность при хранении и фракционировании, что свидетельствует о существенных затруднениях в этом случае образованию эписульфониевого иона.

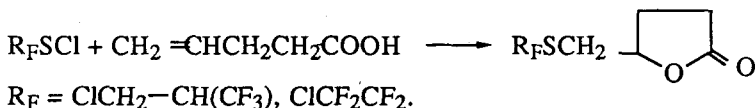
Из функционально замещенных этиленов только винилалкиловые эфиры и винилуксусный эфир легко взаимодействуют с ПФАСХ [198]. По-видимому, еще более легко вступают в реакцию енамины, о чем свидетельствуют результаты мягкой реакции пергалогенметилсульфенилхлоридов с триэтиламино [129]





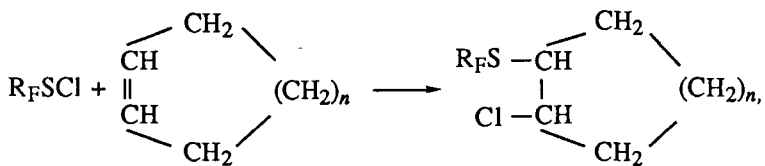
$R_F = CF_3, CF_2Cl, CFCI_2$.

В необычных мягких условиях ($-30 \pm 0^\circ C$) реагирует с ПФАСХ γ, δ -непредельные кислоты и их эфиры, образуя продукты лактонизации [200]



В то же время β, γ -непредельные кислоты и их эфиры вступают в реакции с ПФАСХ подобно другим этиленовым соединениям, давая смесь региоизомеров [200]. По-видимому, мягкому осуществлению взаимодействия исследуемых веществ с γ, β -непредельными кислотами и их эфирами благоприятствует нуклеофильное содействие в переходном состоянии карбоксильной или карбалкоксильной групп.

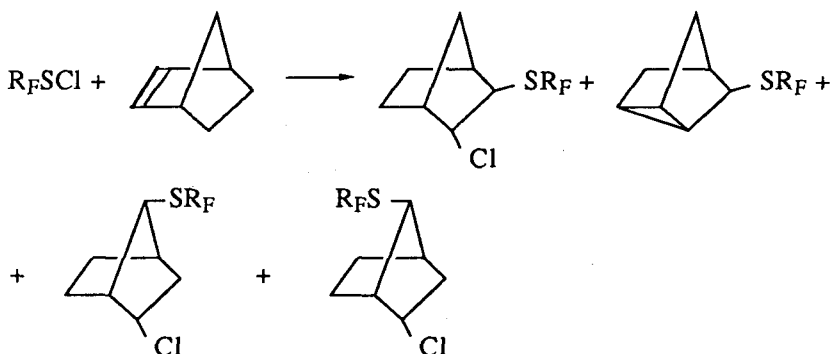
С напряженными циклоалкенами ПФАСХ, как и их негалогенированные аналоги, реагируют легче, чем с гомологами этилена. При этом циклопентен и циклогексен, отличающиеся более высоким напряжением и меньшими стерическими препятствиями у кратной связи, более активны в этих реакциях [10, 13, 36, 39, 196, 197]



$R_F = CF_3, CF_2Cl, CFCI_2, Cl_2CFCF_2, CF_3OCFCICF_2, ClSCF_2CF_2, CF_2CICFCl, (CF_3)_3C, CH_3OOC-C(CF_3)_2, Cl(O)C-C(CF_3)_2;$
 $n = 1, 2, 3.$

Присоединение осуществляется *транс*-стереоспецифично, в том числе и в присутствии CF_3COOH [197].

Более напряженный норборнен энергично взаимодействует с фторхлорсодержащими метилсульфенилхлоридами в отсутствие растворителя, давая продукты *транс*-присоединения и перегруппировки Вагнера-Меервейна [201]

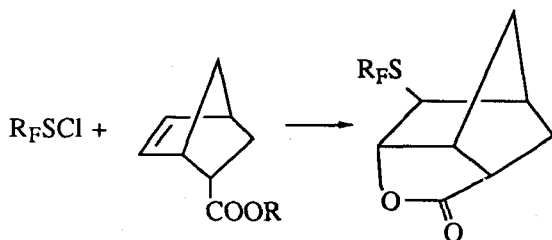


$R_F = CF_3, CF_2Cl, CFCI_2$.

Особенно активен в этой реакции трифторметилсульфенилхлорид, который образует все четыре продукта даже при $-40^\circ C$. Это свидетельствует об эписульфониевом меха-

низме реакции, причем CF_3 -группа в большей мере, чем ClCF_2 - и Cl_2CF -группы, способствует трансформации первичного эписульфониевого иона в норборнилкарбониевый.

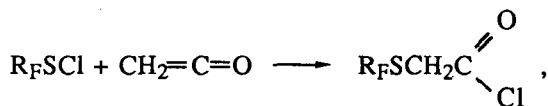
В отличие от норборнена, норборен-5-овая кислота и ее эфиры при $-30 \div 0^\circ\text{C}$ однозначно лактонируются, подобно ациклическим γ, δ -непредельным кислотам [199]



$R = \text{H}, \text{CH}_3$; $R_F = \text{ClCH}_2-\text{CH}(\text{CF}_3), \text{ClCF}_2\text{CF}_2, \text{Cl}_2\text{CFCF}_2, \text{ClCH}_2\text{CCl}(\text{CF}_3), \text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}(\text{CF}_3)_2$.

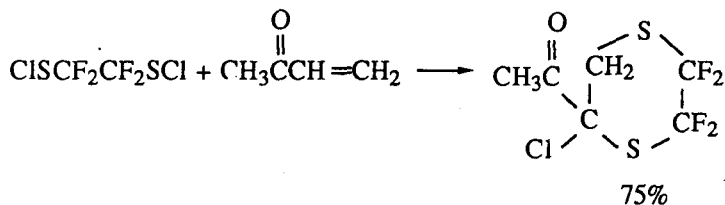
В более жестких условиях наряду с лактонами образуются и региоизомерные продукты *транс*-присоединения. Хлорангидрид и нитрил этой кислоты вступают в эти реакции в более жестких условиях и дают только смесь продуктов *эндо*- и *экзо*-присоединения.

В мягких условиях $-20 \div 20^\circ\text{C}$, хотя и труднее нефторированных сульфенилхлоридов, присоединяются ПФАСХ к кетену, давая хлорангидриды S-полифторалкилтиогликолевой кислоты [202, 203]

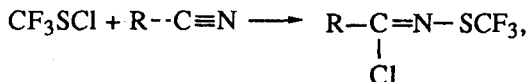


$R_F = \text{CF}_3, \text{ClCH}_2-\text{CH}(\text{CF}_3), \text{ClCF}_2\text{CF}_2, \text{Cl}_2\text{CFCF}_2$.

При 20°C 1,2-бис-(хлорсульфенил)тетрафторэтан взаимодействует с метилвинилкетеном [142]; при этом первичный продукт присоединения после отщепления HCl циклизуется в 1,4-дитиан



Высокоэлектрофильные непредельные соединения обычно не взаимодействуют с ПФАСХ. Однако гексафтордиметилкетен в ацетонитриле образует аддукт с высокореакционноспособным 1-трифторметил-2-хлорэтилсульфенилхлоридом [39]. Фторолефины в жестких условиях (150°C) преимущественно хлорируются ПФАСХ. Вместе с тем выделены и продукты присоединения с выходом до 20% [39, 196]. При нагревании, в присутствии катализаторов или при УФ-облучении трифторметилсульфенилхлорид присоединяется по связи $\text{C}\equiv\text{N}$, активированной электронооттягивающими заместителями [204—206]



$R = \text{CF}_3, \text{Cl}, \text{F}_2\text{S}=\text{N}, \text{F}_2\text{S}(\text{O})=\text{N}$.

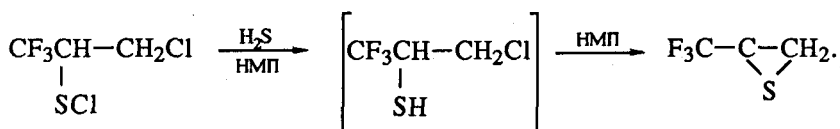
При осуществлении этой реакции с ClCN , CF_3CN и CCl_3CN в присутствии HgF_2

с высоким выходом получены продукты сопряженного трифторметилтиолирования и фторирования связи $C\equiv N$, т.е. $CF_3N(SCF_3)_2$, $CF_3CF=NSCF_3$ и $CCl_3CF=NSCF_3$ соответственно [207].

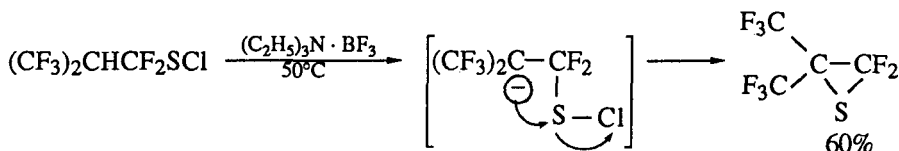
Рассмотренные выше сведения позволяют считать, что с непредельными соединениями ПФАСХ взаимодействуют подобно нефторированным аналогам по механизму Ad_E2 через переходные эписульфониевые состояния. Особенности рассматриваемых реакций обусловлены снижением энергии образования и стабильности переходных состояний в связи с эффективными внутримолекулярными $2p3d$ -взаимодействиями атомов F и S, особенно в триаде F—C—S, а также высокой электроно-стягивающей способностью полифторалкильных групп.

4. Реакции циклизации

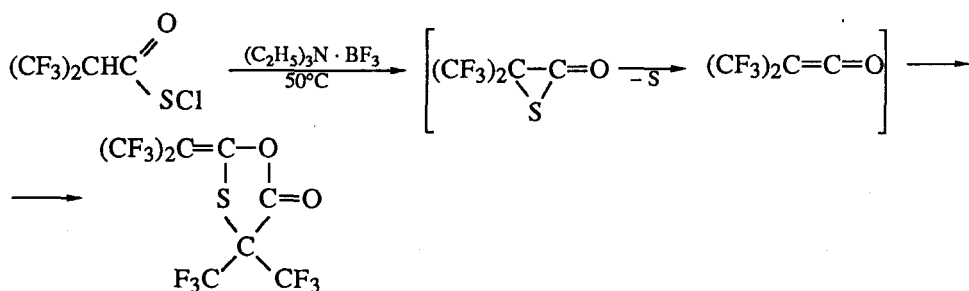
Способность ПФАСХ к циклообразованию связана в первую очередь с анионотропными превращениями в трехцентровых системах C—C—S. Так, 1-трифторметил-2-хлорэтилсульфенилхлорид взаимодействует с H_2S в N-метилпирролидоне (НМП) с образованием трифторметилтирана. Промежуточным продуктом реакции, как показано [24], является α -трифторметил-2-хлорэантиол



2-Гидроперфторизобутансульфенилхлорид при нагревании с комплексом $(C_2H_5)_3N \cdot BF_3 \cdot BF_3$ гладко дегидрохлорируется с образованием перфторизобутенэписульфида [26]



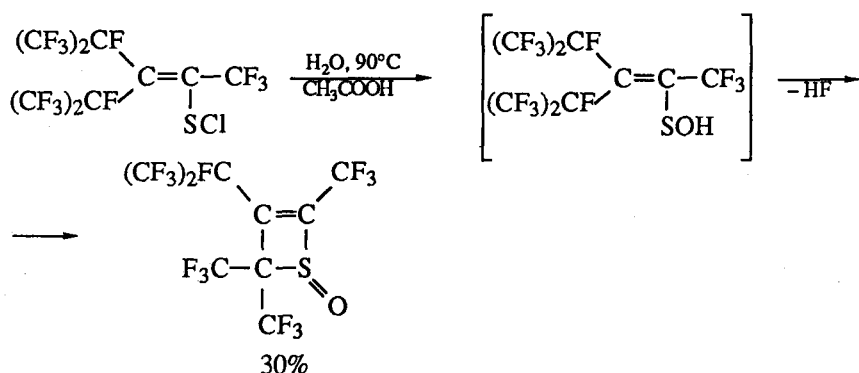
2-Гидрогексафторизобутилсульфенилхлорид также вступает в эти реакции. Однако промежуточный тиранон десульфируется в условиях реакции и образующийся бис-(трифторметил)кетен вступает в (3 + 2)-циклоприсоединение с тираноном [26]



Эта схема реакции подтверждена положительным эффектом бис-(трифторметил)-кетена на выход конечного продукта.

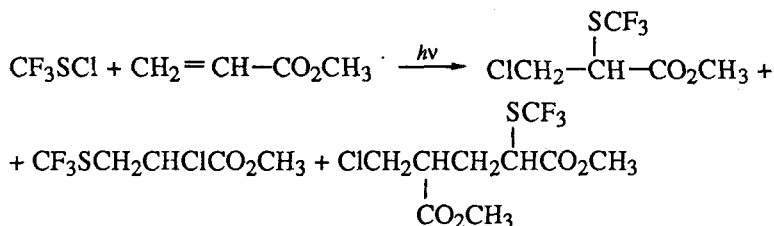
Необычное для соединений серы мягкое образование тиетенового цикла наблюдали при кислотном гидролизе α , β -непредельного сульфенилхлорида — перфтор-3-изопропил-4-метил-2-пентенсульфенилхлорида-2. По мнению авторов [137], промежуточ-

ным продуктом реакций является неустойчивая сульфеновая кислота



5. Свободнорадикальные реакции

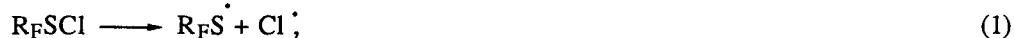
Свободнорадикальные превращения ПФАСХ претерпевают при УФ-, рентгеновском облучении и при катализе азо-соединениями. Иницируемое УФ-светом присоединение ПФАСХ к олефинам, в том числе фторсодержащим, приводит к обоим возможным изомерам и ряду побочных продуктов [3]. Например, CF_3SCl присоединяется к метилакрилату с образованием смеси трех основных продуктов [203], дегидрохлорированием которых получены CF_3S -содержащие акрилаты.



Облучение УФ-светом инициирует реакции ПФАСХ с углеводородами. В зависимости от структуры сульфенилхлорида и углеводорода реакция приводит к преимущественному образованию органических соединений четырех типов [11, 208—210]



Механизм их образования представлен схемой:

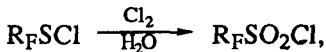


Главными факторами, определяющими состав смеси продуктов в этих реакциях, являются стерические эффекты у реакционного центра сульфенилхлоридов и углеводородов. В ряду $\text{R}_\text{F}\text{SCl}$, где $\text{R}_\text{F}\text{CF}_3 < \text{HCF}_2\text{CF}_2 < n\text{-C}_3\text{F}_7 < (\text{CF}_3)_2\text{CF} < (\text{CF}_3)_3\text{C}$, а также в ряду $\text{CF}_3 < \text{ClCF}_2 < \text{Cl}_2\text{CF}$ выход сульфида значительно снижается. В случае перфтор-трет-бутилсульфенилхлорида он вообще не обнаружен в реакционной массе. Более того, по стерическим причинам не реализуется стадия (4) процесса.

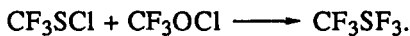
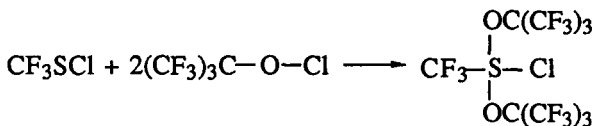
Поэтому в свободнорадикальной реакции $(CF_3)_3CSCl$ с углеводородами образуются исключительно перфтор-*трет*-бутантиол и хлоруглеводород. Аналогично, с увеличением объема алкильных радикалов в ряду бензил < бутил < *втор*-бутил < циклогексил соотношение сульфид/хлоруглеводород уменьшается.

6. Реакция окисления

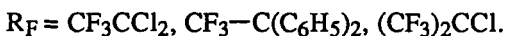
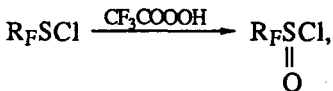
На ряде примеров показана возможность получения полифторалкилсульфохлоридов окислением ПФАСХ хлором в воде или соляной кислоте [12, 14, 25, 196]



Перфторалкилгипохлориты взаимодействуют с CF_3SCl , давая либо сульфураны, либо фториды S(IV) [211]



В контролируемых условиях ПФАСХ окисляются надкислотами в полифторалкилсульфинилхлориды [23, 30, 46]



При окислении $\text{ClSCF}_2\text{CF}_2\text{SCl}$ 30%-ным пероксидом водорода, наряду с окислением до сульфонилхлорида образуется ди-(2-хлорсульфонилтетрафторэтил)дисульфид [212]



Различные фторирующие агенты (ClF_3 , AgF_2 , $\text{BrF}_3/\text{HgF}_2$) превращают ПФАСХ в смеси различных продуктов, в том числе органических фторидов четырехвалентной и шестивалентной серы [213, 214], например



Рассмотренные выше сведения позволяют считать, что химия ПФАСХ и их фторированных аналогов во многом подобна. Вместе с тем, можно отметить и существенные особенности фторсодержащих сульфенилхлоридов. Они труднее образуются, обладают более высокой стабильностью и заметно меньшей реакционной способностью, их реакции реализуются обычно термодинамически контролируемые путями. Группа R_fS перфторалкилсульфенилхлоридов имеет отчетливо выраженный «псевдогалогенный» характер, в связи с чем ПФАСХ проявляют хлорирующие свойства, а перфторалкилсульфенильная группа часто выступает как уходящая при перегруппировках и гетероциклизации.

Все эти особенности, несомненно, связаны с эффективными внутримолекулярными $2p3d$ -взаимодействиями атомов F и S, которые накладывают отпечаток и на свойства продуктов многочисленных превращений ПФАСХ. Стабилизирующие эффекты этих взаимодействий определили необычно высокую статическую и кинетическую стабильность соединений нового типа — α -полифторалкенилсульфенилхлоридов.

С точки зрения практики ПФАСХ представляются более удобными реагентами для

органического синтеза, чем функционально незамещенные алкилсульфенилхлориды. Они хорошо хранятся и не боятся влаги. Их реакции чувствительны к эффектам растворителей, что позволяет надежно управлять процессами. Несмотря на несколько пониженную активность, ПФАСХ обладают широким спектром свойств и являются эффективными предшественниками фторсеросодержащих веществ многочисленных типов.

В синтезах биологически активных веществ для сельского хозяйства к настоящему времени изучены преимущественно сполна галогенированные фторхлоридсодержащие метил- и этилсульфенилхлориды для получения фторсеросодержащих аналогов пестицидов первого и второго поколения. Соответствующие производные препаратов гормонального типа действия практически не исследованы. В то же время в интересах медицины обследованы лишь трифторметилтиолированные производные нейрорегуляторов и некоторых регуляторов гормонального обмена. Однако результаты уже этих немногочисленных исследований позволяют считать, что время интенсивного развития химии ПФАСХ как потенциальных предшественников биологически активных веществ различного назначения уже пришло.

ЛИТЕРАТУРА

1. Haszeldine R.N., Kidd J.M. // J. Chem. Soc. 1953. P. 3219.
2. Кнуляц И.Л., Фокин А.В. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1955. С. 705.
3. Haas A., Niemann U. // Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 1976. V. 18. P. 143.
4. Фокин А.В., Коломиец А.Ф. Химия тиранов. М.: Наука, 1978.
5. Фокин А.В., Аллавердиев М.А., Коломиец А.Ф. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 705.
6. Ягупольский Л.М. Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. Киев: Наук. думка, 1988.
7. Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // VI Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений. 1990. Новосибирск. Тез. докл. С. 16.
8. Беккер Р.А., Попкова В.Я., Кнуляц И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1688.
9. Ильин Г.Ф., Шкурак С.Н., Коломиец А.Ф., Сокольский Г.А. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1983. Т. 28. С. 235.
10. Фокин А.В., Шкурак С.Н., Коломиец А.Ф., Мухаметшин Ф.М. // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 1835.
11. Harris J.F. // J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 563.
12. Пат. 3821290 США // С.А. 1974. V. 81, 104751.
13. Сизов А.Ю., Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 1186.
14. Беккер Р.А., Попкова В.Я., Кнуляц И.Л. // Там же. 1980. С. 2175.
15. Попкова В.Я., Беккер Р.А., Мысов Е.И. и др. // Там же. 1985. С. 2740.
16. Пат. 3932508 США // С.А. 1976. V. 84, 121158.
17. Беккер Р.А., Попкова В.Я., Кнуляц И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 1692.
18. Nguyen T., Rubinstein M., Wakselman S. // J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 1938.
19. Беккер Р.А., Попкова В.Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 1123.
20. Беккер Р.А., Попкова В.Я., Кнуляц И.Л. // Там же. 1980. С. 1692.
21. Попкова В.Я., Снегирев В.Ф., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т. // Там же. 1989. С. 1123.
22. Попкова В.Я., Галахов М.В., Кнуляц И.Л. // Там же. 1989. С. 116.
23. Fritz H., Sundermeyer W. // Chem. Ber. 1989. B. 122. S. 1757.
24. Беккер Р.А., Попкова В.Я., Розов Л.А., Кнуляц И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2558.
25. Заявка 55-160008 Япония // С.А. 1981. V. 94, 176061.
26. Беккер Р.А., Розов Л.А., Попкова В.Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 2575.
27. Haas A., Walz R. // Chem. Ber. 1985. B. 118. S. 3248.
28. Зейфман Ю.В., Ланцева Л.Т., Кнуляц И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 2640.
29. Беккер Р.А., Попкова В.Я., Снегирев В.Ф., Кнуляц И.Л. // Там же. 1981. С. 2167.
30. Netscher T., Prinzbach H. // Synthesis. 1987. P. 683.
31. Haas A., Koch B., Weleman N. // Chem. Ztg. 1974. B. 98. S. 511.
32. Diderrich G., Haas A. // Chem. Ber. 1976. B. 109. S. 3432.
33. Haas A., Koch B., Weleman N. // Z. anorg. und allg. Chem. 1976. B. 427. S. 114.

34. Беккер Р.А., Попкова В.Я., Кнунянц И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 2347.
35. Фокин А.В., Коломиец А.Ф. // Там же. 1982. С. 1820.
36. Муратов Н.Н., Мохамед Н.М., Куниченко Б.В. и др. // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 964.
37. Фокин А.В., Рапкин А.И., Матвеев В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2652.
38. Фокин А.В., Рапкина А.И., Матвеев В.И., Вереникин О.В. // Там же. 1988. С. 2367.
39. Шкурак С.Н., Ежов В.В., Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // Там же. 1984. С. 1371.
40. Kirochmeier R.L., Sprenger G.M., Shreeve J.M. // Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1975. V. 11. P. 699.
41. Сизов А.Ю., Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. С. 1619.
42. Fazekas G.B., Takacs G.A. // J. Photochem. 1981. V. 16. P. 249.
43. Пат. 274819 ГДР // С.А. 1990. V. 113, 58491.
44. Пат. 274820 ГДР // С.А. 1990. V. 113, 114647.
45. Пат. 274821 ГДР // С.А. 1990. V. 113, 58492.
46. Elsäser A., Sundmeyer W. // Chem. Ber. 1985. B. 118. S. 4553.
47. Общая органическая химия // Под ред. Д. Бартона и У. Оллиса. М.: Химия, 1983. Т. 5. С. 426.
48. Haas A., Wanzke W., Welcman N. // J. Fluor. Chem. 1983. V. 23. P. 471.
49. Fritz H., Sundermeyer W. // Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 5505.
50. Braverman S., Manor H. // Phosphorus and Sulfur. 1976. V. 2. P. 215.
51. Haas A., Kortmann D. // Fluor. Chem. 1978. V. 11. P. 337.
52. Morse S.D., Laurence K.A., Sprenger H., Shreeve J.M. // Ibid. 1978. V. 11. P. 327.
53. Holoch J., Sundermeyer W. // Chem. Ber. 1986. B. 119. S. 269.
54. Yu S.-L., Shreeve J.M. // J. Fluor. Chem. 1975. V. 6. P. 259.
55. Haas A., Lieb M., Zhang Yu. // Ibid. 1985. V. 29. P. 297.
56. Combler W., Seel F. // Z. Naturforsch. 1975. B. 30b. S. 169.
57. Burton C.A., Shreeve J.M. // Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1976. V. 12. P. 373.
58. Пат. 4058609 США // С.А. 1978. V. 88, 89688.
59. Della Vedova C.O., Haas A. // J. Fluor. Chem. 1989. V. 45. P. 75.
60. Stajer G., Reisch J., Szabo A.E. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1980. V. 105. P. 99.
61. Попкова В.Я., Кнунянц И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 209.
62. Попкова В.Я., Туманский Б.Л., Кнунянц И.Л. // Там же. 1987. С. 1160.
63. Roesky H.W., Pogatzki V.W., Dhathathreyan K.S. et al. // Chem. Ber. 1986. B. 119. S. 2687.
64. Gombler W., Budenz R. // J. Fluor. Chem. 1976. V. 7. P. 115.
65. Senning A., Hansen H.C., Abdel-Megeed M.F. et al. // Tetrahedron. 1986. V. 42. P. 739.
66. Bludssus W., Mews R., Clemser O., Alange G.G. // Isr. J. Chem. 1978. V. 17. P. 137.
67. Заявка 3049448 ФРГ // С.А. 1982. V. 97, 215545.
68. Заявка 3146231 ФРГ // С.А. 1983. V. 99, 194637.
69. Roesky H.W. // J. Fluor. Chem. 1987. V. 35. P. 24.
70. Trompen W.P., Geevera J. // Rec. trav. chim. 1976. V. 95. P. 106.
71. Kitazume T., Shreeva J.M. // J. Fluor. Chem. 1976. V. 8. P. 437.
72. Croft T.S. // Phosphorus and Sulfur 1976. V. 2. P. 133.
73. Kuhle E., Klaule E. // Kem.-Kenu. 1974. B. 1. S. 99.
74. Gupta O.D., Kamil W.A., Shreeve J.M. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 2126.
75. Коваль И.В., Тарасенко А.И., Кремлев М.М., Молчанов Н.Р. // Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 533.
76. Borowski H.E., Haas A. // Chem. Ber. 1982. B. 115. S. 523.
77. Kost D., Egozy H. // J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 4909.
78. Заявка 3142857 ФРГ // С.А. 1983. V. 99, 53749.
79. Behrend E., Haas A. // J. Fluor. Chem. 1974. V. 4. P. 99.
80. Пат. 54635 СРР // С.А. 1973. V. 79, 16594.
81. Заявка 1800836 ФРГ // С.А. 1969. V. 71, 21885.
82. Пат. 4193933 США // С.А. 1969. V. 71. 21885.
83. Заявка 2336290 ФРГ // С.А. 1975. V. 82. 172912.
84. Заявка 2652451 ФРГ // С.А. 1977. V. 87, 134723.
85. Пат. 517016 Австралия // С.А. 1982. V. 97, 23461.
86. Заявка 3137061 ФРГ // С.А. 1983. V. 99, 22110.

87. Заявка 3313718 ФРГ // С.А. 1985. V. 102, 113030.
88. Заявка 353162 ФРГ // С.А. 1987. V. 106, 196040.
89. Заявка 2064596 ФРГ // С.А. 1975. V. 83, 96076.
90. Заявка 2512814 ФРГ // С.А. 1977. V. 86, 12693.
91. Заявка 3033863 ФРГ // С.А. 1982. V. 97, 55501.
92. Пат. 3907788 США // С.А. 1976. V. 85, 108654.
93. Заявка 2611902 ФРГ // С.А. 1978. V. 88, 120819.
94. Пат. 343097 Австрия // С.А. 1978. V. 89, 167534.
95. Пат. 4115582 США // С.А. 1978. V. 89, 179719.
96. Пат. 4097512 США // С.А. 1978. V. 89, 181541.
97. Пат. 4357346 США // С.А. 1982. V. 96, 180998.
98. Пат. 4390549 США // С.А. 1983. V. 99, 212292.
99. Пат. 4199594 США // С.А. 1980. V. 93, 71535.
100. Заявка 2703023 ФРГ // С.А. 1978. V. 89, 163386.
101. Заявка 2838750 ФРГ // С.А. 1980. V. 93, 114119.
102. Заявка 3032327 ФРГ // С.А. 1982. V. 96, 199346.
103. Заявка 3151445 ФРГ // С.А. 1983. V. 99, 104997.
104. Заявка 3049440 ФРГ // С.А. 1982. V. 97, 162622.
105. Заявка 3049439 ФРГ // С.А. 1982. V. 97, 215593.
106. Заявка 3110595 ФРГ // С.А. 1983. V. 98, 143640.
107. Заявка 3712937 ФРГ // С.А. 1989. V. 111, 134474.
108. Пат. 4357351 США // С.А. 1983. V. 99, 21964.
109. Пат. 4766135 США // С.А. 1988. V. 108, 94404.
110. Заявка 3805058 ФРГ // С.А. 1990. V. 112, 55849.
111. Пат. 4785019 США // С.А. 1989. V. 111, 7078.
112. Заявка 2722035 ФРГ // С.А. 1978. V. 89, 197541.
113. Пат. 4198423 США // С.А. 1980. V. 93, 71784.
114. Заявка 3222523 ФРГ // С.А. 1984. V. 100, 103349.
115. Заявка 3305203 ФРГ // С.А. 1984. V. 101, 211146.
116. Пат. 3840555 США // С.А. 1975. V. 82, 108654.
117. Заявка 3131250 ФРГ // С.А. 1983. V. 99, 22314.
118. Заявка 55-087707 Япония // С.А. 1980. V. 93, 144709.
119. Заявка 57-055943 Япония // С.А. 1982. V. 97, 110840.
120. Заявка 3415532 ФРГ // С.А. 1986. V. 104, 64210.
121. Пат. 4602029 США // С.А. 1987. V. 106, 98089.
122. Заявка 3306771 ФРГ // С.А. 1985. V. 102, 6542.
123. Заявка 3505905 ФРГ // С.А. 1987. V. 106, 84598.
124. Wright W.B., Tomcufcik A.S., Chan P.S. et al. // J. Med. Chem. 1987. V. 30. P. 2277.
125. Заявка 3015090 ФРГ // С.А. 1982. V. 96, 20108.
126. Заявка 3133405 ФРГ // С.А. 1983. V. 99, 22472.
127. Bielefeldt D., Haas A. // Chem. Ber. 1983. B. 116. S. 1257.
128. Roesky H.W., Benmohamed N., Keller K. et al. // Z. Naturforsch. 1987. B. 42b. S. 1249.
129. Gerstenberger M.R.C., Haas A. // J. Fluor. Chem. 1983. V. 22. P. 81.
130. Пат. 2811543 США // С.А. 1958. V. 52, 4922.
131. Пат. 632757 Бельгия // С.А. 1964. V. 61, 9402.
132. El Nigumi Y.O., Emeleus H.J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 3213.
133. Blackburn G.M., Maciej T.W. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1985. Part 1. P. 1419.
134. Haas A., Kortmann W. // Z. anorg. und allg. Chem. 1983. B. 501. S. 79.
135. Haas A., Winkler D. // Ibid. 1980. B. 468. S. 68.
136. Roesky H.W., Otten U. // J. Fluor. Chem. 1990. V. 46. P. 433.
137. Пат. 3937738 США // С.А. 1976. V. 84, 150119.
138. Заявка 3119391 ФРГ // С.А. 1983. V. 98, 166894.
139. Сизов А.Ю., Коломиц А.Ф., Фокин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. С. 676.
140. Заявка 3732388 ФРГ // С.А. 1989. V. 111, 174099.
141. Заявка 3811302 ФРГ // С.А. 1990. V. 112, 178989.
142. Roesky H.W., Benmohamed N. // Z. anorg. und allg. Chem. 1987. B. 545. S. 143.
143. Kolasa A. // J. Fluor. Chem. 1987. V. 36. P. 29.
144. Haas A., Zankowska-Jasinska W., Zaleska B. // Ibid. 1984. V. 24. P. 363.
145. Zankowska-Jasinska W. // Ibid. 1983. V. 38. P. 85.
146. Jamrozik M. // Ibid. 1986. V. 31. P. 293.

147. Popov V.I., Haas A., Lieb M. // Ibid. 1990. V. 47. P. 131.
148. Bauer M., Haas A., Muth H. // Ibid. 1980. V. 16. P. 129.
149. Kolasa A. // Ibid. 1988. V. 38. P. 257.
150. DeMarinis R.M., Hoover J.R.E., Dunn G.L. et al. // J. Antibiot. 1975. V. 28. P. 463.
151. Roesky H.W., Benmohamed N. // Chem. Ztg. 1986. B. 110. S. 417.
152. Сизов А.Ю., Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. В печати.
153. Bogdanowicz-Szwed K., Kawatek B., Lieb M. // J. Fluor. Chem. 1987. V. 35. P. 317.
154. Roesky H.W., Otten U., Herbst R. et al. // Z. Naturforsch. 1989. B. 44. S. 543.
155. Haas A., Lieb M., Praas H.-W. // J. Fluor. Chem. 1989. V. 44. P. 329.
156. Mendelson W.L., Liu J.-H., Killmer B.L., Levinson S.H. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 298.
157. Roesky H.W., Benmohamed N., Schimkowiak J. et al. // Z. anorg. und allg. Chem. 1987. B. 544. S. 209.
158. Mokzosz M.J. // J. Fluor. Chem. 1986. V. 34. P. 201.
159. Zaleska B., Winnik W. // J. pract. Chem. 1989. V. 331. P. 55.
160. Zaleska B., Kurdziel M. // Synth. Commun. 1988. V. 18. P. 1863.
161. Otten U., Roesky H.W. // Z. anorg. und allg. Chem. 1988. B. 560. S. 55.
162. Попкова В.Я., Никаноров В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 2148.
163. Черкасова Т.И., Хуторецкий В.М., Охлобыстина Л.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1125.
164. Blackburn G.M., Maciej T.W. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1985. P. 1935.
165. Haas A., Hellwig V. // J. Fluor. Chem. 1975. V. 6. P. 521.
166. Пат. 4320148 США // С.А. 1982. V. 97, 23487.
167. Сизов А.Ю., Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 832.
168. Croft T.S. // Phosphorus and Sulfur. 1976. V. 2. P. 129.
169. Попов Р.И., Кондращенко Н.В., Хаас А. // Укр. хим. журн. 1983. Т. 49. С. 861.
170. Сизов А.Ю., Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. С. 1625.
171. Croft T.S., McBrady J.J. // J. Heterocycl. Chem. 1975. V. 12. P. 845.
172. Haas A., Niemann U. // Chem. Ber. 1977. B. 110. S. 67.
173. Mirek J., Haas A. // J. Fluor. Chem. 1981. V. 23. P. 67.
174. Dorn S., Eggenberg P., Gerstenberger M.R.C. et al. // Helv. Chim. Acta. 1979. V. 62. P. 1442.
175. Пат. 4267184 США // С.А. 1981. V. 95, 61982.
176. Пат. 4075225 США // С.А. 1978. V. 88, 190617.
177. Пат. 4112112 США // С.А. 1979. V. 91, 91624.
178. Gerstenberger M.R.S., Haas A., Liebig F. // J. Fluor. Chem. 1982. V. 19. P. 461.
179. Gerstenberger M.R.S., Haas A. // Ibid. 1983. V. 23. P. 525.
180. Haas A., Hellwig V. // Chem. Ber. 1976. B. 109. S. 2475.
181. Пат. 4302461 США // С.А. 1982. V. 96, 104081.
182. Gerstenberger M.R.S., Haas A., Pauling H. // Helv. Chim. Acta. 1982. V. 65. P. 490.
183. Заявка 3602728 ФРГ // С.А. 1987. V. 106, 171144.
184. Заявка 3529829 ФРГ // С.А. 1987. V. 106, 156465.
185. Заявка 3600287 ФРГ // С.А. 1988. V. 108, 6015.
186. Заявка 3617554 ФРГ // С.А. 1988. V. 108, 73807.
187. Заявка 3606476 ФРГ // С.А. 1988. V. 108, 6005.
188. Заявка 3727260 ФРГ // С.А. 1989. V. 111, 57726.
189. Пат. 303118 Европа // С.А. 1989. V. 111, 39362.
190. Mulvey D.M., Jones H. // J. Heterocycl. Chem. 1975. V. 12. P. 597.
191. Заявка 2820938 ФРГ // С.А. 1979. V. 90, 87458.
192. Пат. 6614 Европа // С.А. 1980. V. 93, 114518.
193. Пат. 62-158256 Япония // С.А. 1988. V. 108, 131604.
194. Пат. 4190666 США // С.А. 1980. V. 93, 8178.
195. Haas A., Niemann U. // J. Fluor. Chem. 1978. V. 11. P. 509.
196. Фокин А.В., Коломиец А.Ф., Шкурик С.Н. и др. // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 2337.
197. Haas A., Lieb M., Zhang Yu // J. Fluor. Chem. 1983. V. 30. P. 203.
198. Кондрашов Н.В., Коломиец А.Ф., Сокольский Г.А. // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 521.
199. Сизов А.Ю., Линева В.В., Кондрашов Н.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 150.

200. Сизов А.Ю., Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // VI Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений. 1990. Новосибирск. Тез. докл. С. 165.
201. Haas A., Lieb M., Zhang Yu. // J. Fluor. Chem. 1985. V. 29. P. 311.
202. Кондрашов Н.В., Сокольский Г.А., Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 2358.
203. Haaris J.F. // J. Org. Chem. 1972. V. 37. P. 134.
204. Burton C.A., Shreeve J.M. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 1408.
205. Kuhle E., Hagemann H., Oehlmann L. // Angew. Chem. 1975. B. 87. S. 707.
206. Höfs H.-U., Mews R., Noltemeyer M. et al. // Z. Naturforsch. 1983. B.38b. S. 454.
207. Geisel M., Mews R. // Chem. Ber. 1987. B. 120. S. 1675.
208. Пат. 3808249 США // С.А. 1974. V. 81, 25797.
209. Заявка 2415670 ФРГ // С.А. 1975. V. 82, 44672.
210. Harris J.P. // J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 268.
211. Mir Q.-C., Laurence K.A., Shreeve R.W. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 5949.
212. Roesky H.W., Thiel A. // Chem. Ber. 1984. B. 117. S. 1980.
213. Sprenger G.H., Cowley A.H. // J. Fluor. Chem. 1976. V. 7. P. 333.
214. Gombler W. // Ibid. 1977. V. 9. P. 233.

Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова,
РАН, Москва

POLYFLUOROALKYLSULFENYL CHLORIDES

Sizov A.Yu., Kolomiets A.F., Fokin A.V.

The literature data published since 1975 on the methods of synthesis of polyfluoroalkylsulfenyl chlorides and their reactions either with O-, S-, N-, P- and C-nucleophiles or with unsaturated aromatic and heteroaromatic compounds have been summarized. The compounds behavior in the oxidation reactions as well as the peculiarities of their free-radical transformations have been discussed. The major important data on the synthesis of biologically active substances on the polyfluorosulfenyl chlorides basis have been presented.

The bibliography includes 214 references.