

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 O-, S-, N-, P- и C-нуклеофилами, непредельными, ароматическими и гетероароматическими соединениями, поведение в реакциях окисления, гетероциклизации и особенности свободнорадикальных 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 эписульфоневые состояния [4, 5]. Появление в 3-, 4- и 5-положениях к атому серы богатых 2*p*-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 полифторалкильных групп и, особенно, продуктов их окисления [6], сообщающие 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 фторсодержащих 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 полифторалкильными группами известных природных и синтетических биологически активных веществ, их аналогов и предшественников. Перспективы этого направления обусловлены относительно низкой стабильностью связи S—R<sub>F</sub>, склонностью к ее легкой биодеградации 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.

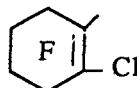
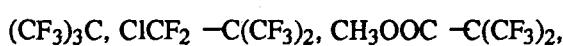
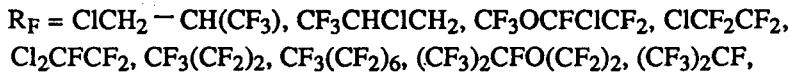
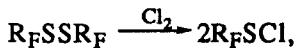
В обзоре обобщены наиболее важные сведения о химии и применении ПФАСХ, появившиеся в период 1975—1991 гг. Основное внимание удалено рассмотрению особенностей методов их образования и реакционной способности, а также перспективам использования в синтезах биологически активных веществ.

## II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

В поисках методов получения ПФАСХ изучены обычные для нефтотермических аналогов реакции хлорирования дисульфидов, сульфидов с легко уходящими группами, тиолов, тиокарбонильных соединений и тиранов, гидрохлорирование сульфенамидов, реакции хлоридов серы с непредельными 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 нефтотермических аналогов.

### 1. Хлорирование дисульфидов

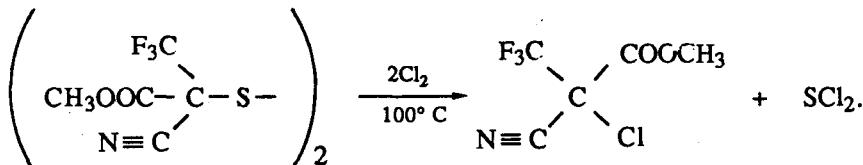
Симметричные бис-полифторалкилдисульфиды обычно однозначно превращаются в ПФАСХ при хлорировании [8—14]



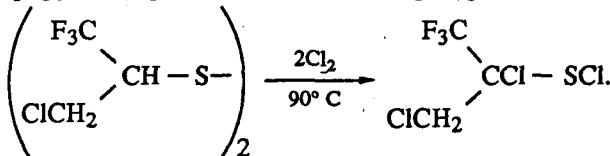
Условия реакций существенно зависят от природы полифторалкильной группы. Введение CF<sub>3</sub>-группы в α- и β- положения алкильной группы не оказывает заметного влияния на условия хлоролиза связи S—S. Так, 1-трифторометил-2-хлорэтилсульфенилхлорид с высоким выходом получен из соответствующего дисульфида при 20°C или небольшом охлаждении. Дисульфиды с CF<sub>2</sub>-группой у атома серы хлорируются при 90—110°C. Замещение одного или двух атомов фтора CF<sub>2</sub>-группы на трифторометильную или карбометоксильную группу 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 электроносятяющими 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 дисульфиках с сильными электроноакцепторными группами хлоролизу могут

подвергаться не только связи S—S, но и связи R<sub>F</sub>—S, например [13]:



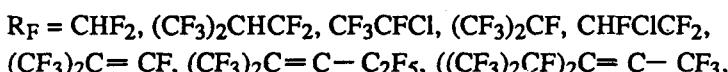
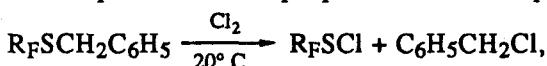
При наличии в дисульфиках связи CH в  $\alpha$ -положении к атому серы они легко хлорируются при повышенной температуре [15]



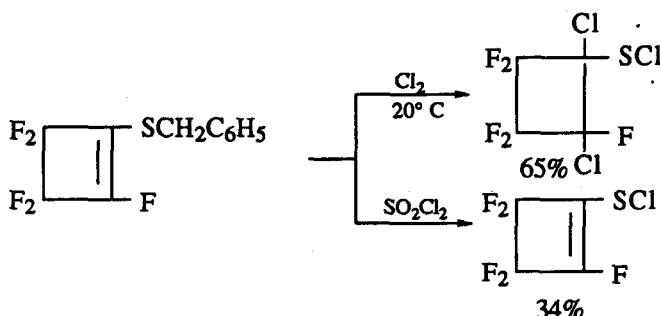
## 2. Хлорирование сульфидов и других полифторалкилтиопроизводных

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

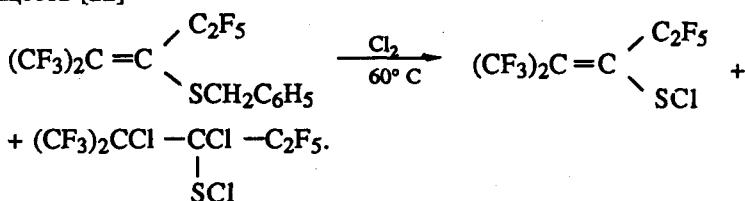
Различные полифторалкил- и полифторалкенилбензилсульфиды хлорируются в ПФАСХ при 20°C в полифторалканах или без растворителя [16—22]



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

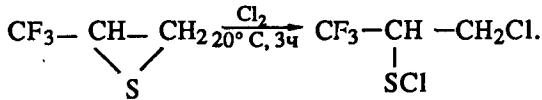


В случае полифторалкенилбензилсульфидов реакция может сопровождаться хлоротропными превращениями образующегося ПФАСХ, что приводит к смесям веществ [22]

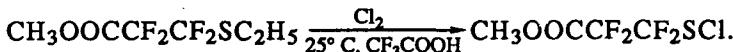


Хлорирование бензил-2,2,2-трифторэтилсульфида первоначально происходит по связям C—H трифтотретильной группы и лишь после этого происходит отщепление бензильной группы [23].

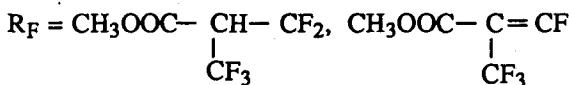
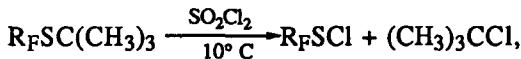
К реакциям рассматриваемого типа относятся также процессы хлоролиза циклических сульфидов, изученных пока на примере трифторметилтиирана [24]



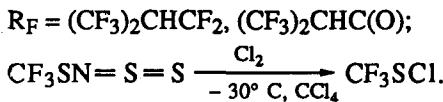
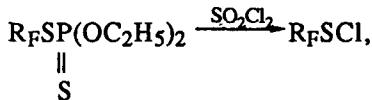
При хлорировании в трифтотрексусной кислоте в качестве уходящей группы может выступать этильная группа, что позволило получить  $\beta$ -метоксикарбонилтетрафторэтилсульфенилхлорид [25]



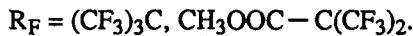
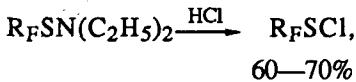
Как и в ряду нефтотирированных аналогов, *трем*-бутильная группа легче отщепляется, чем бензильная. В этом случае ПФАСХ образуются при охлаждении даже при хлорировании сульфурилхлоридом [26]



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

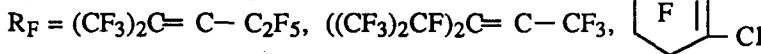
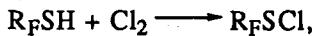


Полифторалкилсульфенамиды превращаются в ПФАСХ при обработке сухим HCl [28]

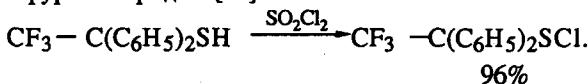


### 3. Хлорирование тиолов и тиокарбопильных соединений

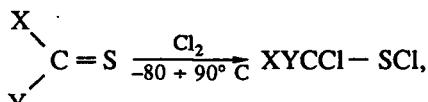
Стабильные полифторалкенилтиолы легко хлорируются в ПФАСХ при 20°C [21, 29]. Однако 2-хлорперфторциклогекс-1-енсульфенилхлорид удалось получить этим методом только при 150°C [14], что свидетельствует о чрезвычайно сильных *рд*-взаимодействиях атомов в четырехцентровой системе Cl—C=C—S.



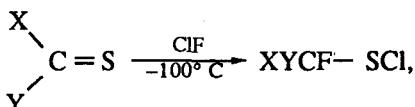
В мягких условиях происходит также хлоролиз 1,1-дифенилтрифтотретантиола сульфурилхлоридом [30]



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]



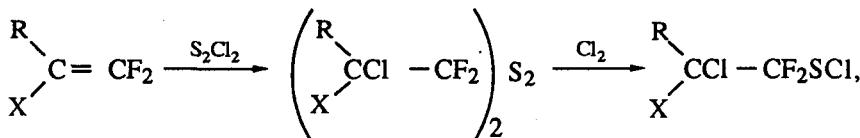
$X = \text{CF}_3, Y = \text{F, Cl, CF}_3; X = \text{CF}_3, Y = \text{Br}; X = Y = \text{F};$   
 $X = \text{C}_2\text{F}_5, Y = (\text{CF}_3)_2\text{CH, } (\text{CF}_3)_2\text{CCl};$



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

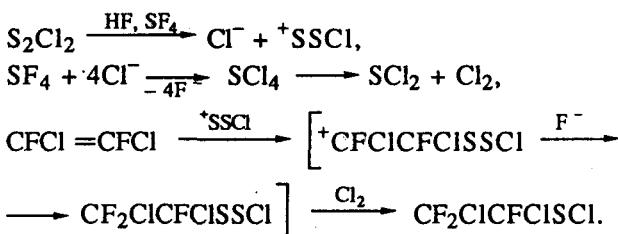
#### 4. Присоединение хлоридов серы к непредельным соединениям

Термические реакции хлоридов серы с полифторалкенами широко изучены в поисках препаративных методов синтеза предшественников ПФАСХ — бис-(2-хлорполифторалкил)дисульфидов [35]. Из полифторалкенов в эти реакции вступают трифторметилен, тетрафторметилен, трифторметилвиниловый эфир, 2-Н-пентафторметилен. Симметричный и несимметричный дифтордихлорэтилены, гексафторметилен и октафторметилен не удалось вовлечь в эти реакции. Электрофильное присоединение  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  при термолизе всегда дает сложную смесь веществ, в том числе ПФАСХ, полифторалкилполитиосульфенилхлориды, сульфиды, полисульфиды и продукты хлорирования алкена. Присоединение  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  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



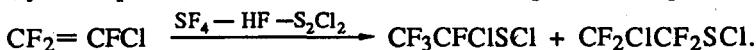
$R = \text{H, F, Cl, CF}_3, \text{CF}_3\text{O}; X = \text{H, F}.$

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-дихлортрифторметилхлорид [36]. Считают, что ионизация  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  в присутствии  $\text{SF}_4$  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

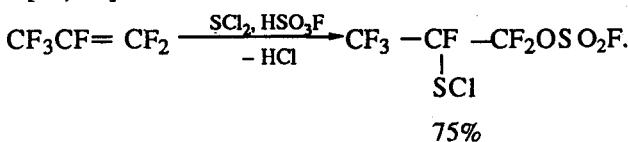


Аналогично в этих условиях взаимодействует с  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  трифторметилвиниловый эфир, однако

продуктами реакции оказались два возможных региоизомера

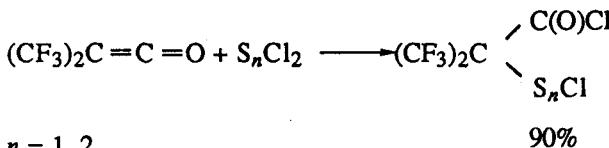


С двуххлористой серой и фторсульфоновой кислотой (1:3) при 40—60°C гексафторпропилен образует продукт сопряженного присоединения с элиминированием HCl [37, 38]



Смесь хлорсульфоновой кислоты и SCl<sub>2</sub> дает аналогичный продукт с выходом 34%. В сопряженных реакциях этого типа S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> дает смеси веществ, содержащие, наряду с сульфенилхлоридами, тиосульфенилхлориды и трисульфины.

В условиях специфической сольватации связи S—Cl (ацетонитрил, бензонитрил, POCl<sub>3</sub> и SO<sub>2</sub>)mono- и двуххлористая сера присоединяются к гексафтордиметилкетену с образованием сульфенил- и тиосульфенилхлоридов [39]

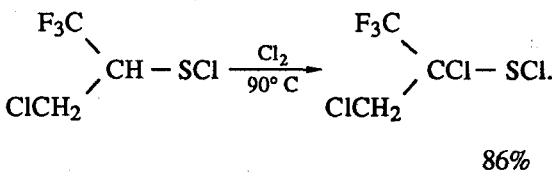


*n* = 1, 2.

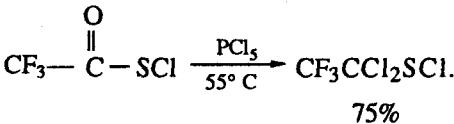
Особенно легко (при отрицательных температурах) осуществляются эти реакции в ацетонитриле.

### 5. Функционализация соединений со связью S—Cl

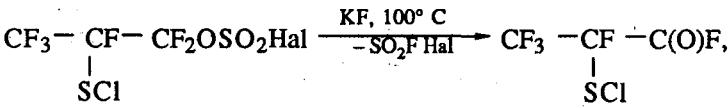
Связи C—H в  $\alpha$ -положении к атому серы сульфенилхлоридов легко хлорируются, что позволило получить недоступный другими методами 1-трифторметил-1,2-дихлорэтилсульфенилхлорид [15]



Трифторацетилсульфенилхлорид в мягких условиях превращается в 1,1-дихлортрифторэтилсульфенилхлорид при взаимодействии с PCl<sub>5</sub> [40]



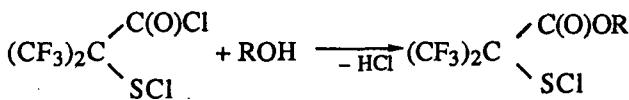
Образующиеся при сопряженном присоединении SCl<sub>2</sub> и HSO<sub>3</sub>F или HSO<sub>3</sub>Cl к гексафторпропилену сульфенилхлориды при нагревании с KF превращаются во фторангидрид  $\alpha$ -хлорсульфенилтетрафторпропионовой кислоты [38]



Hal = F, Cl. 74%

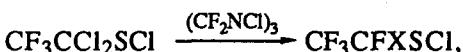
Хлорангидрид  $\alpha$ -хлорсульфенилгексафторизомасляной кислоты в мягких условиях

в отсутствие акцепторов  $\text{HCl}$  взаимодействует с предельными и непредельными спиртами, образуя соответствующие эфиры [41]. Связь  $\text{S}-\text{Cl}$  при этом не затрагивается.



$$\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2.$$

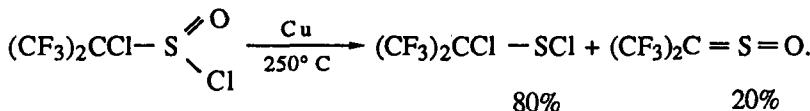
Хлор- и хлорфторалкиясульфенилхлориды вступают в реакции замещения атома хлора на фтор исключительно по связи  $\text{C}-\text{Cl}$  в  $\alpha$ -положении к атому серы. В этих реакциях, широко изученных ранее на примере трихлорметилсульфенилхлорида [3], дополнительно изучены в качестве фторирующих агентов  $\text{HF}$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{HF/CrF}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  [42—45]. Принципиально новым фторирующим агентом оказался гексафортрихлорсими-триазин, применение которого позволило селективно замещать на фтор один или два атома хлора в 1,1-дихлортрифтотретилсульфенилхлориде [40]



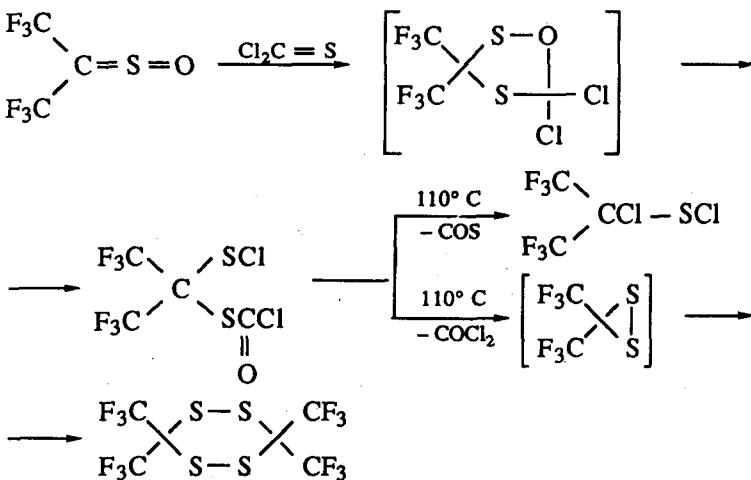
$$\text{X} = \text{Cl}, \text{F}.$$

## 6. Другие пути образования

При нагревании с активированной медью  $\alpha$ -хлоргексафторизопропилсульфенилхлорид в жестких условиях подвергается деоксигенированию с образованием сульфенилхлорида [46]. Лишь небольшая часть исходного реагента превращается в *бис*-(трифторметил)сульфин — продукт дехлорирования



(2 + 3)-Циклоприсоединение тиофосгена и *бис*-(трифторметил)сульфина приводит к  $\alpha$ -хлоркарбонилтиогексафторизопропилсульфенилхлориду, по-видимому, через промежуточный дитиооксолан [46]. При нагревании до  $110^\circ\text{C}$  полученный сульфенилхлорид разлагается с элиминированием сероокиси углерода или фосгена с образованием соответственно  $\alpha$ -хлоргексафторизопропилсульфенилхлорида и 3,3,6,6-тетракис-(трифторметил)-1,2,4,5-тетратиана



### 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 нефтотиолированных аналогов.

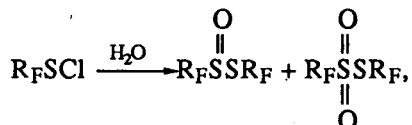
#### 1. Реакции с нуклеофильными агентами

Взаимодействие ПФАСХ с нуклеофильными реагентами осуществляется по уравнению



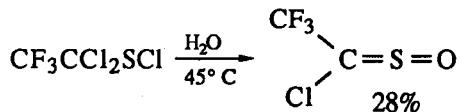
Принято считать, что эти реакции проходят по механизму типа  $S_N2$ , в котором входящая и уходящая группы находятся в вершинах тригональной бипирамиды [47].

*Реакции с О-нуклеофилами.* Гидролиз ПФАСХ детально рассмотрен в обзоре [3] на примере  $\text{CF}_3\text{SCl}$ . Дополнительно показано, что рассматриваемые соединения, в отличие от нефтотиолированных 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



$$\text{R}_F = \text{CFCl}_2, \text{CF}_2\text{Cl}.$$

1,1-Дихлортрифторэтилсульфенилхлорид при  $45^\circ\text{C}$  за 48 ч в воде частично превращается в хлортрифторметилсульфин [23, 49]



$\alpha$ -Хлоргексафторизопропилсульфенилхлорид в этих условиях не изменяется [46].

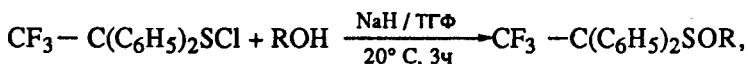
К спиртам ПФАСХ столь же устойчивы, как и к воде. Стабильные эфиры полифторалкилсульфеновых кислот в относительно мягких условиях получены в присутствии акцепторов  $\text{HCl}$  ( $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , Py) [50, 51] и лишь в некоторых случаях без акцепторов при нагревании [26]



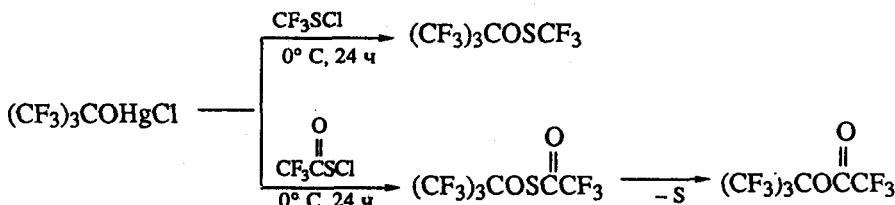
$$\text{R}_F = \text{CF}_3, \text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2, \text{CF}_3\text{SNHCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5); \text{R}_F = (\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2,$$

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

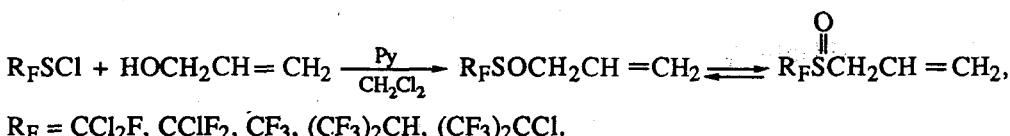
Более легко ПФАСХ вступают в реакции с алкоголятами и фенолятами щелочных металлов и, особенно, ртути [30, 52]. Ацилсульфенилхлориды в этих условиях дают продукты десульфуризации.



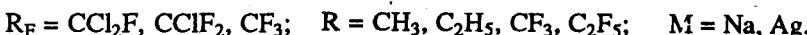
$$\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2, p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, \text{CH}_3(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{CH}_2.$$



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.

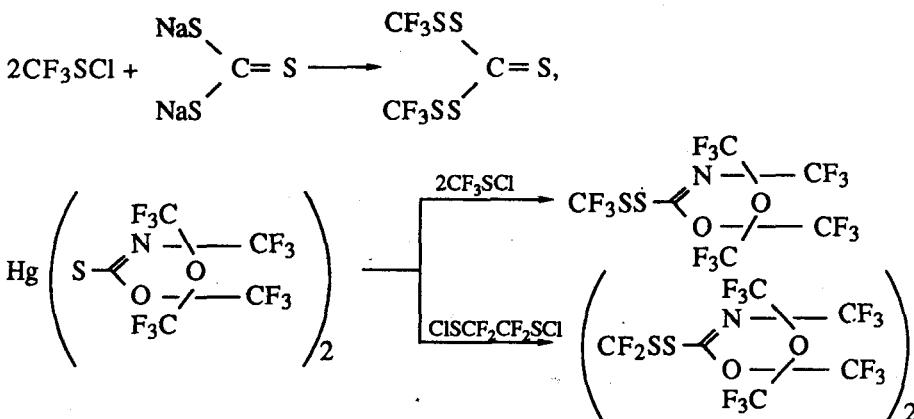
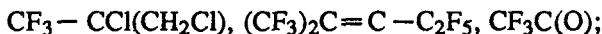


С солями карбоновых кислот ПФАСХ образуют смешанные ангидриды сульфеновых и карбоновых кислот, которые отличаются от нефтотивированных аналогов повышенной стабильностью [54, 55]. С увеличением числа атомов фтора у  $\alpha$ -углеродного атома их выход возрастает



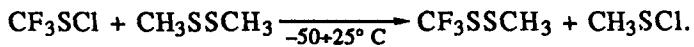
По активности в реакциях электрофильного присоединения и замещения полученные смешанные ангидриды более активны, чем ПФАСХ [55].

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

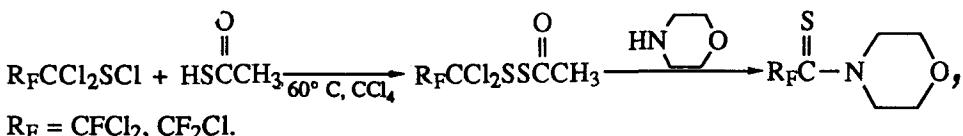


В аналогичные реакции вступают и диалкилдисульфины. Так, CF<sub>3</sub>SCl в мягких условиях взаимодействует с диметилсульфидом с образованием несимметричного

дисульфида [64]



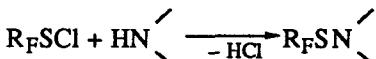
Образующиеся в реакциях  $\alpha$ ,  $\alpha$ -дихлорполифторалкилсульфенилхлоридов с тиоуксусной кислотой дисульфиды легко расщепляются морфолином с образованием морфолидов фторхлортиоуксусных кислот [65]



Предполагают первоначальную деструкцию дисульфидов в дитиираны  $\text{R}_F-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{Cl}$ ,

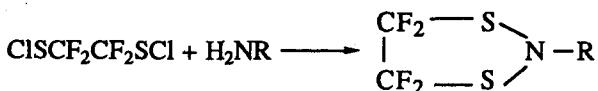
десульфуризацию последних в хлорангидриды тиокислот  $\text{R}_F\text{C}(\text{S})\text{Cl}$ , дающих с морфолином соответствующие морфолиды.

*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]



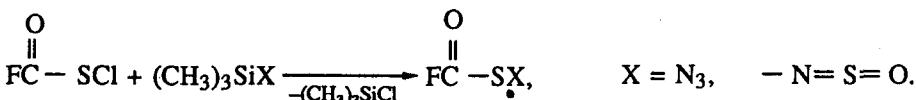
Обычно реакции осуществляют в присутствии акцепторов  $\text{HCl}$ , в качестве которых применяют третичные амины, такие как trimетил-, триэтиламин, пиридин или избыток вступающего в реакцию амина. В ряде случаев лучшие результаты получены при взаимодействии ПФАСХ с амидами металлов.

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

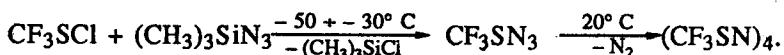


Полифторалкилсульфенамиды заметно более стабильны, чем их нефтогированые аналоги. Их термическая и гидролитическая стабильность возрастает с повышением электроноакцепторных свойств полифторалкильной группы и снижается с повышением основности амина. Многие из полученных сульфенамидов обладают высокой 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.

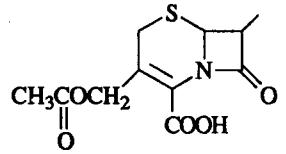
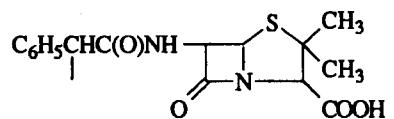
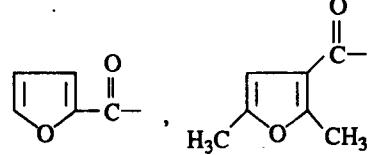
N-Силированные соединения сульфенилируются ПФАСХ с выделением trimетилхлорсилана. Этим путем получены стабильные фторкарбонилтиолированные азид и тионилимин [59]



Полученный аналогичным способом трифторметилтиоазид уже при  $20^\circ\text{C}$  превращается в тетракис-(трифторметил)тиазил [127]



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

| $R_F$   | $R^1$  | $R^2$                                | Активность  | Ссылка    |
|---|--|--------------------------------------|---|-----------|
| $CFCI_2, CF_3CCl_2, CF_2ClCCl_2, CFCI_2CFCI,$<br>$CF_2ClCFCI, CFCI_2CCl_2, CCl_3CF_2$ | $RSO_2 - , R = Alk, Ar, N(CH_3)_2$   | $Alk, All,$<br>$IC \equiv CCH_2, Ar$ | Гербициды, инсектициды,<br>микробиоциды, фунгициды,<br>антигельминтные средства | [80—88]   |
| $CFCl_2$  | $R_2N-C(O)C_6H_4-, R = H, Alk, Ar$   | $CF_3$                               | Фунгициды, микробиоциды   | [89—91]   |
| $CF_3$  |   | H                                    | Антибактериальная активность  | [92]      |
| $CF_3$  |   | H                                    | Антибактериальная активность  | [51]      |
| $CFCI_2, CFCI_2CCl_2, CFCI_2CFCI$   | $R-C_6H_4-C(O)-$<br>$R = H, Hal, CF_3, CH_3O$                                      | $C_6H_5,p-F-C_6H_4$                  | Фунгициды, акарициды, про-<br>тивомоскитные средства                            | [93—98]   |
| $CFCI_2CCl_2, CFCI_2CFCI$   |  | $C_6H_5$                             | Фунгициды, акарициды  | [99, 100] |

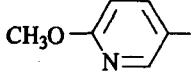
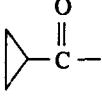
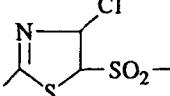
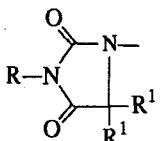
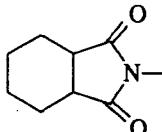
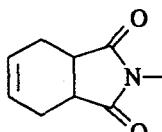
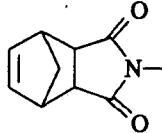
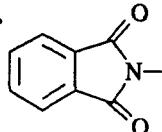
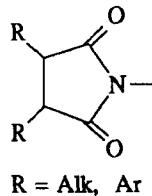
|  |   |   |   |                    |
|--|---|---|---|--------------------|
| $\text{CFCI}_2$                                    | $\text{X}(\text{O})\text{C}-$<br>$\text{X} = \text{H, F}$   | Ar  | Фунгициды, антимикробная активность     | [101—103]          |
| $\text{CFCI}_2$                                    | $\text{Ar}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-$   | Ar  | Фунгициды                               | [102]              |
| $\text{CFCI}_2$                                    | $\text{RX}-\text{C}(\text{O})\text{PiC}(\text{O})-$<br>$\text{X} = \text{O, S, N}; \text{R} = \text{Alk, Ar}$ | Alk, All  | Фунгициды                               | [67, 68, 104, 105] |
| $\text{CFCI}_2, \text{CF}_2\text{Cl}, \text{CF}_3$ | $(\text{RO})_2\text{P}(\text{X})-$<br>$\text{R} = \text{Alk, Ar}$<br>$\text{X} = \text{O, S}$                 | Alk   | Инсектициды                             | [106, 107]         |
| $\text{CFCI}_2\text{CCl}_2$                        | $\begin{matrix} \text{R}-\text{N}=\text{C}-\text{SC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{R} = \text{Alk} \end{matrix}$  | Alk, Ar   | Гербициды, лепидоптерицидная активность | [108]              |
| $\text{CFCI}_2\text{CCl}_2$                        |                              |  | Фунгициды                               | [109]              |
| $\text{CFCI}_2$                                    |                              | H, Alk, $\text{C}_6\text{H}_5$  | Фунгициды                               | [110]              |
| $\text{CFCI}_2, \text{CFCI}_2\text{CCl}_2$         | $\text{PhCH}_2\text{C}(\text{O})$   | $\text{CH}_2\text{CN}$  | Фунгициды                               | [111]              |

Таблица 2

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

| $R_F$                     | $R_2N -$  | Активность                                       | Ссылки             |
|---------------------------|---|--|--------------------|
| $CFCl_2$                  | <br>$R = Alk, Ar, SAlk, R^1 = H, CH_3$ | 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] |

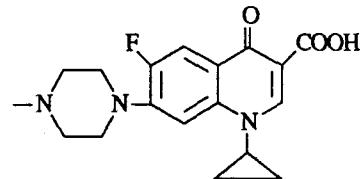
CFCl<sub>2</sub>, CFCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>



Микробиоциды, фунгициды

[120, 121]

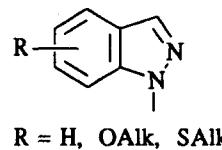
CFCl<sub>2</sub>



Антибактериальная активность

[122]

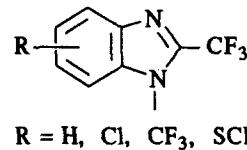
CF<sub>3</sub>, CFCl<sub>2</sub>



Средство для защиты растений

[123]

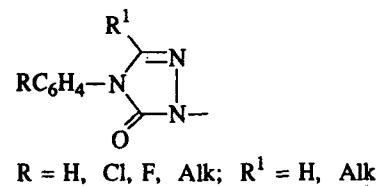
CFCl<sub>2</sub>



Гербициды

[124]

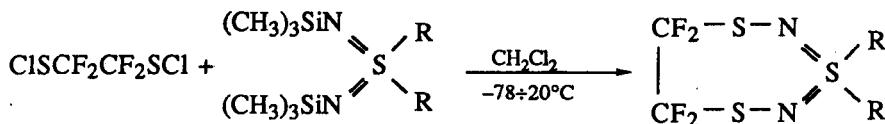
CFCl<sub>2</sub>



Фунгициды

[125, 126]

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



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

В то же время, гексаметилдисилазан тиолируется  $\text{CF}_3\text{SCl}$  по связи N—H. Акцептором HCl в этой реакции выступает вторая молекула гексаметилдисилазана [28, 51].

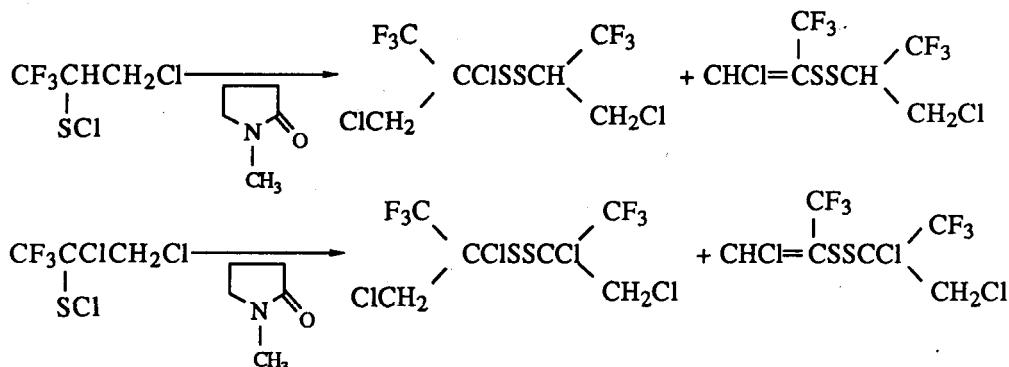
Третичные амины превращают ПФАСХ в дисульфиды [129]. По этой причине дисульфиды часто являются побочными продуктами в реакциях, где третичные амины используются в качестве акцепторов HCl.



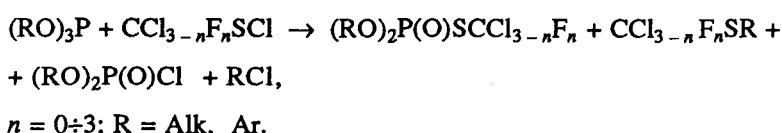
$\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{Cl}, \text{CFCI}_2.$

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  $\text{CF}_3-\overset{\text{S}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ , которые с исходными

сульфенилхлоридами дают смеси несимметричных дисульфидов [15]



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



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

в соответствующие тригалогенметилтиолфосфаты



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

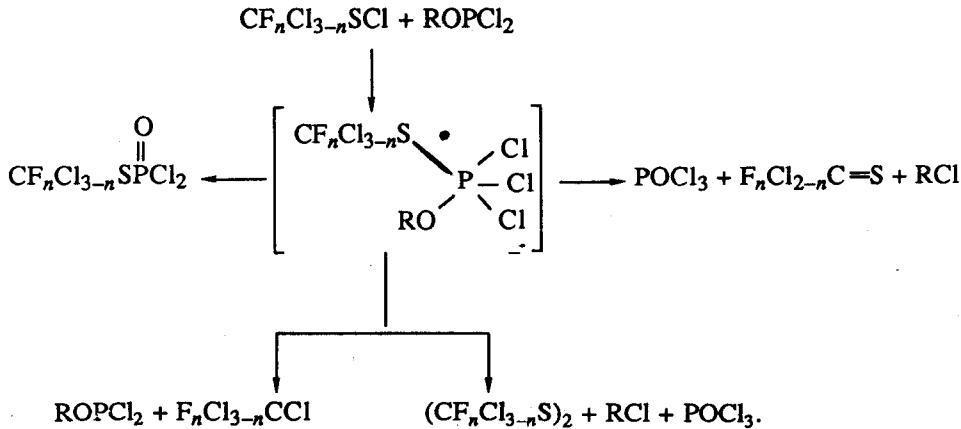
Сульфенилхлориды с высокоеэлектрофильтными перфторалкенильными группами взаимодействуют с триалкилфосфитами с образованием исключительно перфторалкенилалкилсульфидов [19]



$$\text{R}_F = (\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF},$$



Реакции тригалогенметилсульфенилхлоридов с алкилдихлорфосфитами при  $-30 \div 20^\circ \text{C}$  приводят к тригалогенметилтиодихлорфосфатам 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

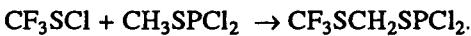


Моно-, ди- и тритиофосфиты с тригалогенметильными группами расщепляются тригалогенметилсульфенилхлоридами на смесь симметричных и несимметричных дисульфидов [135]



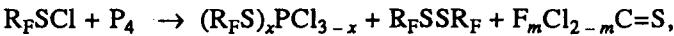
$$x = 1 + 3; \quad \text{R}_F, \text{R}'_F = \text{CF}_n\text{Cl}_{3-n}, \quad n = 1 + 3.$$

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



34%

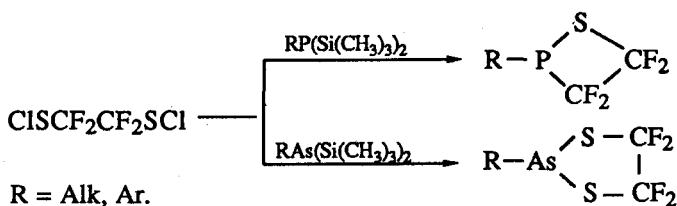
В мягких условиях ( $-80^\circ \text{C}$ ) тригалогенметилсульфенилхлориды взаимодействуют с белым фосфором, образуя главным образом диалкилдитиохлорфосфиты с примесью других веществ [135]



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

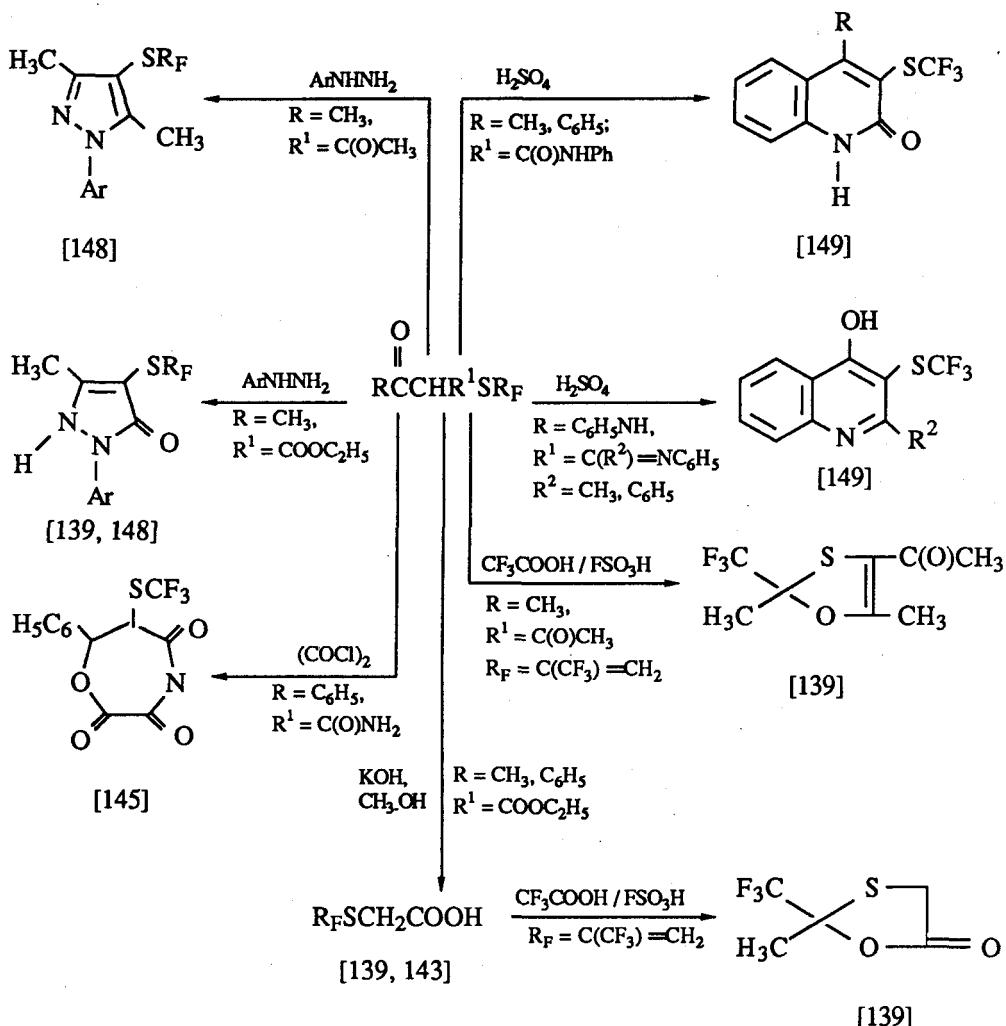
Реакция 1,2-бис-(хлорсульфенил)тетрафторэтана с бис-( trimетилсилил)фосфонитами и бис-( trimетилсилил)арсенитами приводит к тиофосфетанам и дитиаарсоланам

соответственно [136]



*Реакции с С-нуклеофилами.* Реакции этого типа вызывают повышенный интерес с точки зрения синтеза многочисленных полифторалкилтиолированных биологически активных веществ и их предшественников. При взаимодействии с различными С-нуклеофилами ПФАСХ проявляют более умеренную активность, чем их нефтотиолированные аналоги.

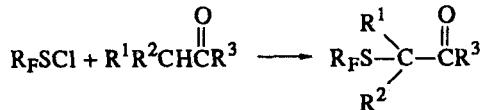
Схема



Наиболее легко и, в большинстве случаев, однозначно вступают в С-полифторалкилтиолирование енолизирующиеся карбонильные соединения, в том числе альдегиды, кетоны,  $\alpha$ - и  $\beta$ -дикетоны, разнообразные производные  $\beta$ -кетокарбоновых кис-

Таблица 3

## Реакции ПФАСХ с карбонильными соединениями

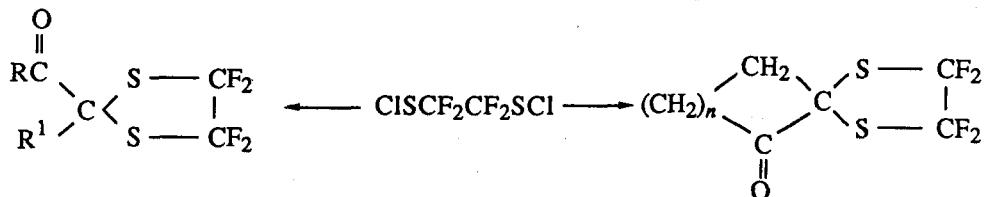


| $\text{R}_F$   | $\text{R}^1$  | $\text{R}^2$  | $\text{R}^3$                        | Ссылки                  |
|--|---|---|-------------------------------------|-------------------------|
| $\text{CF}_3, \text{CFCI}_2$<br>$\text{CF}_3, \text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CF}_3),$<br>$\text{CH}_3\text{OOC---C=CF}$<br>$\quad \quad \quad \text{CF}_3$ | $\text{CH}_3$<br>H                                    | $\text{CH}_3$<br>H  | H<br>$\text{CH}_3$                  | [137]<br>[26, 137, 139] |
| $\text{CF}_3$  | $\text{CH}_3$   | $\text{CH}_3$   | $\text{CH}_3$                       | [137, 138]              |
| $\text{CF}_3, \text{CF}_2\text{H}$   | H   | H   | $(\text{CH}_3)_3\text{C}$           | [16]                    |
| $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)$  | H   | H   | $\text{C}_6\text{H}_5$              | [139]                   |
| $\text{CF}_3$  | H   | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$   | $\text{X---C}_6\text{H}_5$          | [140, 141]              |
| $\text{CISCF}_2\text{CF}_2$  | H   | H   | $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$     | [142]                   |
| $\text{CF}_3, \text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)$   | H   | $\text{COOC}_2\text{H}_5$   | $\text{CH}_3$                       | [139, 143]              |
| $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)$  | H   | $\text{CH}_3\text{CO(O)}$   | $\text{CH}_3$                       | [139]                   |
| $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)$  | $\text{CH}_3$   | $\text{COOC}_2\text{H}_5$   | $\text{CH}_3$                       | [139]                   |
| $\text{CF}_3$  | $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$ | $\text{COOC}_2\text{H}_5$   | $\text{CH}_3$                       | [144]                   |
| $\text{CF}_3$  | H   | $\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5$                                  | $\text{CH}_3$                       | [143]                   |
| $\text{CF}_3$  | H   | $\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5$                                  | $\text{C}_6\text{H}_5$              | [143]                   |
| $\text{CF}_3$  | H   | $\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5$                                  | $\text{C}_6\text{H}_5$              | [143]                   |
| $\text{CF}_3$  | H   | $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$   | $\text{C}_6\text{H}_5$              | [145]                   |
| $\text{CF}_3$  | H   | $\text{C}(\text{S})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br}$                         | $\text{CH}_3$                       | [145]                   |
| $\text{CF}_3$  | H   | $\text{R---C=N---C}_6\text{H}_5$<br>$\text{R = CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$     | [143]                   |
| $\text{CF}_3$  | H   | $(\text{R---C=N---CH}_2---)_2$<br>$\text{R = CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$   | $\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ | [146]                   |

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, полифторалкилио-карбоновых 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-полифторалкилио-лирования [137, 139, 145].

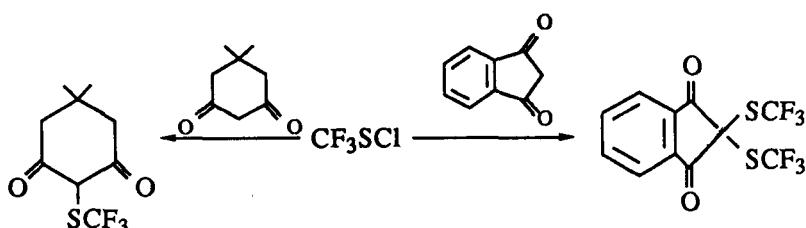
1, 2-бис-(Хлорсульфенил)тетрафторэтан с ациклическими и циклическими карбонильными соединениями образует только гетероциклические продукты дизамещения [142, 151]



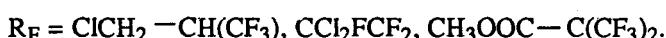
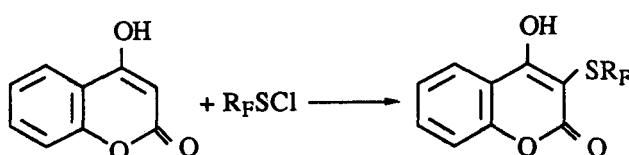
$$\text{R = CH}_3, (\text{CH}_3)_3\text{C}; \quad \text{R}^1 = \text{H}, \quad \text{C}(\text{O})\text{CH}_3; \quad n = 1, 2.$$

Продукты монозамещения 1,3-циклогексадионов  $\text{CF}_3\text{SCl}$  образуются даже при избытке сульфенилхлорида, а в аналогичной реакции 1,3-индандиона получен только ди-

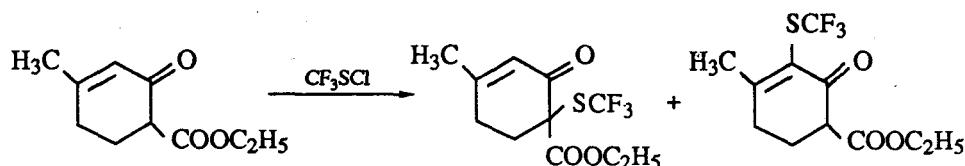
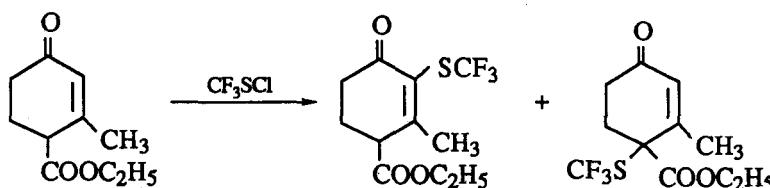
замещенный продукт [147]



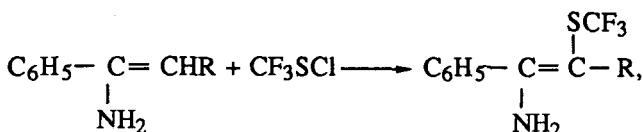
Влияние строения ПФАСХ на условия тиолирования карбонильных соединений еще не изучено. Лишь на примере 4-оксикумарина установлено, что образование 3-полифторалкилтиолированных производных затрудняется с повышением электроноакцепторных свойств полифторалкильной группы [152]



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



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

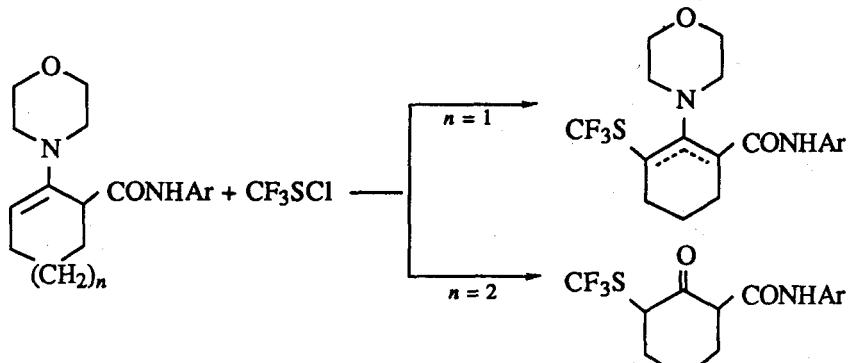


90%



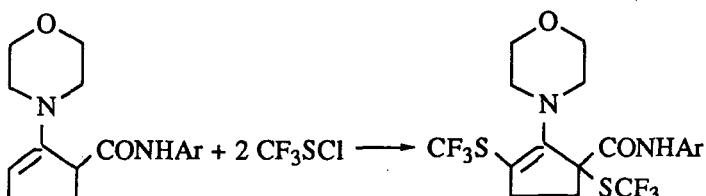
При этом еамины на основе производных циклогексанон- и циклогептанон-2-карбоновых кислот в присутствии пиридина тиолируются только по незамещенному 2-по-

ложению цикла [153]



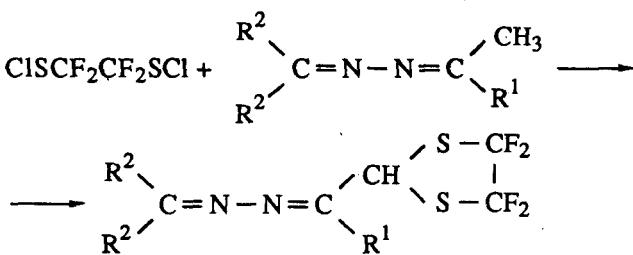
Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

В отличие от них более напряженные производные циклопентанон-2-карбоновых кислот при избытке CF<sub>3</sub>SCl превращаются в продукты 2,5-дитиолирования [153]

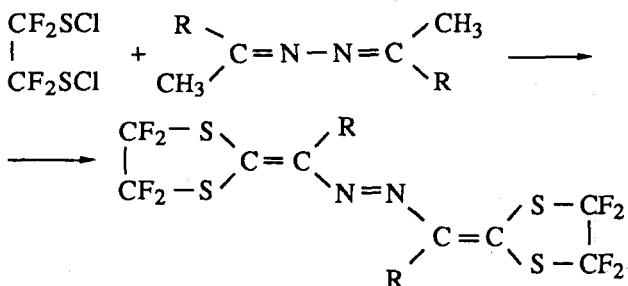


Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

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



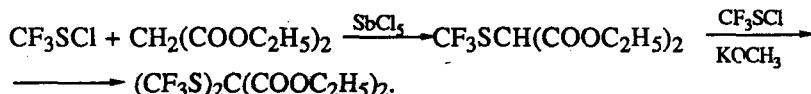
R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup> = CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;



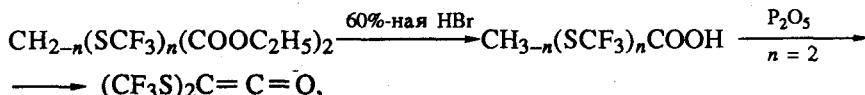
R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Малоновый эфир, в отличие от кетонов, взаимодействует с трифторм- и дифторм-

хлорметилсульфенилхлоридами только при нагревании выше 100°C, даваяmono- и di-замещенные продукты [148]. Мягкое трифторметилтиолирование малонового эфира происходит лишь при электрофильном катализе; причем продукт монотиолирования в присутствии оснований вступает в дальнейшую реакцию с  $\text{CF}_3\text{SCl}$  [155]

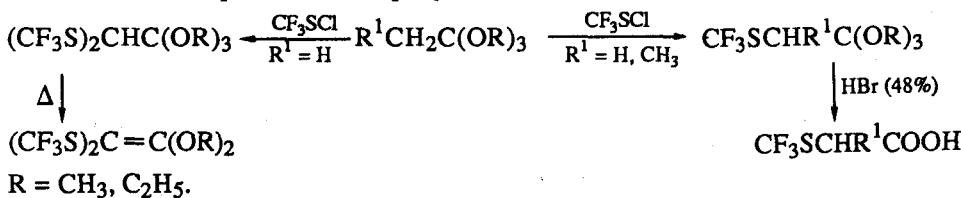


Полученные полифторалкилиомалонаты превращены в замещенные уксусные кислоты и бис-(трифторметилтио)кетен [155].

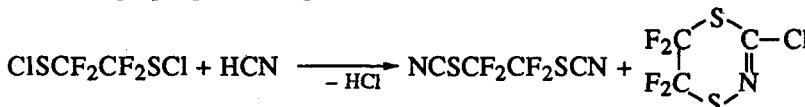


$$n = 1, 2,$$

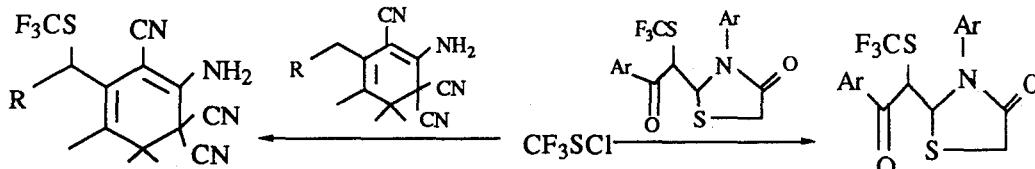
Ортоэфиры карбоновых кислот в мягких условиях ( $-5^{\circ}\text{C}$ ) образуют продуктыmono-  
а в некоторых случаях и дитрифторметилтиолирования, которые оказались хорошими  
предшественниками ряда ценных продуктов [156].



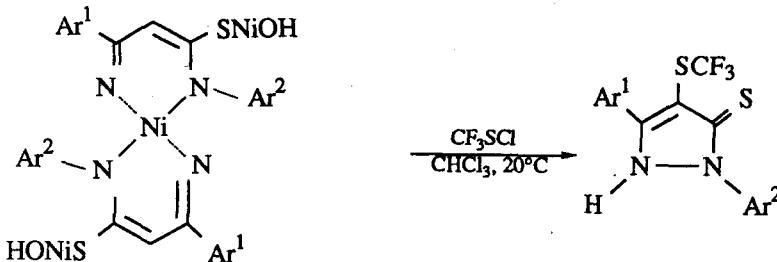
В реакции 1,2-бис-(хлорсульфенил)тетрафторэтана с HCN легко образуется 1,2-дитиоциантетрафторэтан и примесь (4%) 1,4,2-дитиазена [157].



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



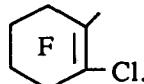
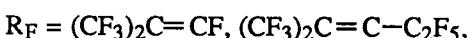
В ряде случаев трифторметилтиолирование соединений сопровождается гетероциклизацией. Например, никелевый комплекс анилида  $\beta$ -аминотиокоричной кислоты превращается в замещенный 3-пиразолин-5-тион [160].



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

Анилиды N-бензоиламида бензоилтиоуксусной кислоты при трифторметилтиолировании превращаются в 1,3-оксазолин-4-тион, причем  $\text{CF}_3\text{S}$ -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 литийациленов [161]. В мягких условиях однозначно осуществляются реакции перфторалкенилсульфенилхлоридов с  $\text{KCN}$  [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  $\text{F}-\text{C}-\text{C}-\text{S}$ .

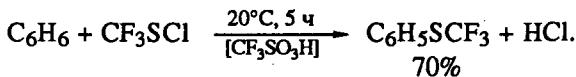


Менее однозначно осуществляются реакции трифторметилтиолирования натриевого производного нитромалонового эфира [163], а также реакции тригалогенметилсульфенилхлоридов с солями такой сильной СН-кислоты, как тетраалкилметилендифосфонат [164].

## 2. Реакции с ароматическими и гетероароматическими соединениями

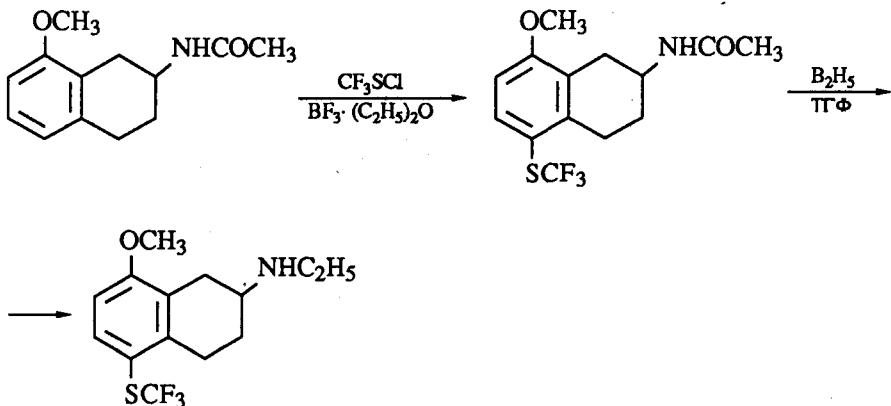
В последнее десятилетие интерес к полифторалкилтиолированным ароматическим и гетероароматическим соединениям возрос в связи с широкой перспективой поиска в их ряду биологически активных веществ с ценными свойствами. По этой причине возросло число работ по прямому тиолированию с помощью ПФАСХ различных 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  $\text{CF}_3\text{SCl}$  при нагревании ( $100^\circ\text{C}$ ) в присутствии  $\text{BF}_3$  или при  $20^\circ\text{C}$  в присутствии катализитических 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  $200^\circ\text{C}$ .

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]

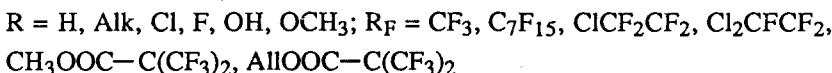
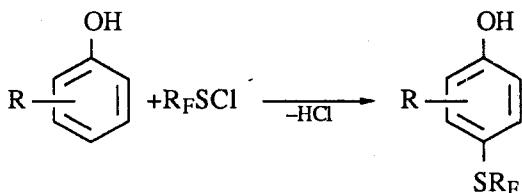


Ди- и trimетоксибензолы отличаются повышенной способностью к полифторалкил-

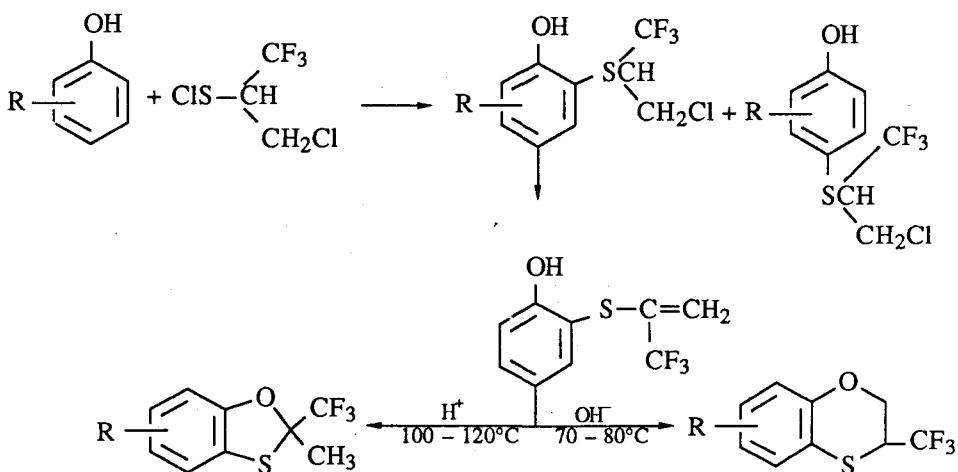
тиолированию. Причем 1,3-ди- и 1,3,5-триметоксибензолы вступают в эти реакции без катализатора [167, 168]. Для тиолирования ароматических соединений с электроноакцепторными группами удобно использовать их магний- и ртутьпроизводные, в реакциях с которыми ПФАСХ не проявляют заметного хлорирующего действия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



Фенол и его производные, содержащие в ароматическом цикле заместители первого рода, взаимодействуют с ПФАСХ в отсутствие катализатора. В случае летучего  $\text{CF}_3\text{SCl}$  для связывания выделяющегося  $\text{HCl}$  реакции проводят в присутствии пиридиния; иногда для повышения скорости тиолирования применяют в качестве катализатора кислоты Льюиса [3, 41, 72, 167, 168, 170]. В этих условиях орто- и метазамещенные фенолы обычно тиолируются по пара-положению:

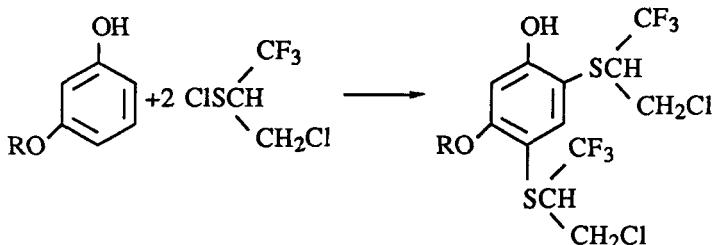


Лишь особо активные ПФАСХ, например  $\text{ClCH}_2-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{SCl}$ , образуют с фенолами смеси продуктов орто- и пара-замещения, причем селективность реакций возрастает в присутствии растворителя, природа которого в значительной степени определяет направление тиолирования [167]. Для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



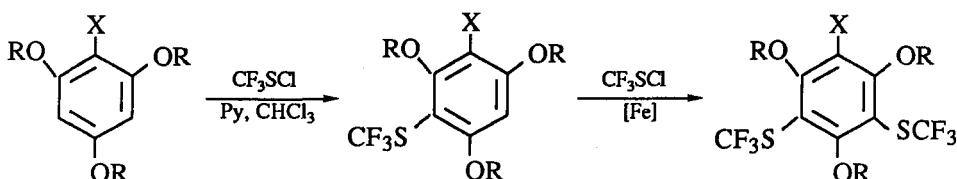
Пара-замещенные фенолы в отсутствие катализатора образуют продукты орто-замещения обычно при нагревании [41]. В общем для монозамещенных фенолов характерно заметное снижение способности к тиолированию ПФАСХ в ряду мета- > орто- >> пара-замещенных, а заместители первого рода по инактивирующей способности располагаются в обычный ряд  $\text{CH}_3\text{O} > \text{CH}_3 \geqslant \text{F} \gg \text{Cl}$ . Из изученных фенолов этого ряда наиболее активным оказался мета-метоксифенол, который при  $20^\circ\text{C}$  со всеми изученными ПФАСХ дает смеси продуктов орто- и пара-замещения, а при избытке сульфенилхлоридов образует даже продукты дизамещения [167]. Дигидроксибензолы 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, CH<sub>3</sub>

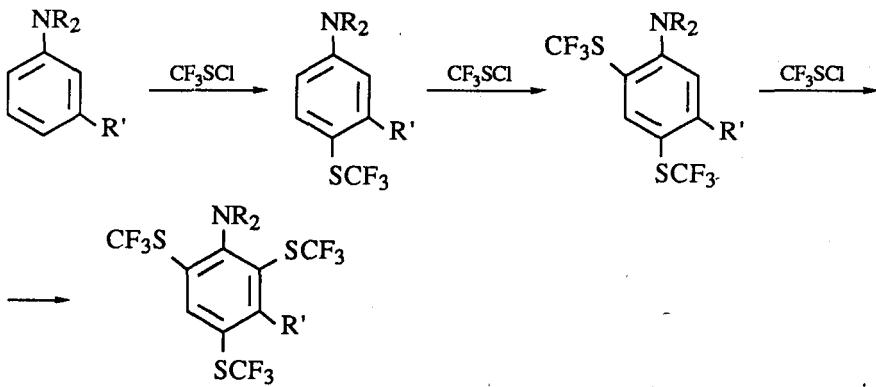
Фенолы с заместителями второго рода не взаимодействуют с ПФАСХ. Исключение составляют лишь производные резорцина и флороглюцина, которые в зависимости от условий образуют продукты замещения с одной или двумя молекулами CF<sub>3</sub>SCl [168]



R = H, CH<sub>3</sub>; X = CH<sub>3</sub>(O)C, CH<sub>3</sub>OOC, 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 полифторалкилирование фенолов заметно подавляется [41, 167].

Заметно более активны в реакциях с CF<sub>3</sub>SCl N,N-диалкиламины, образующие продукты пара-замещения, а при наличии в молекуле активирующих HO- и CH<sub>3</sub>O-групп — 2,4-ди- и 2,4,6-тризамещения [72]



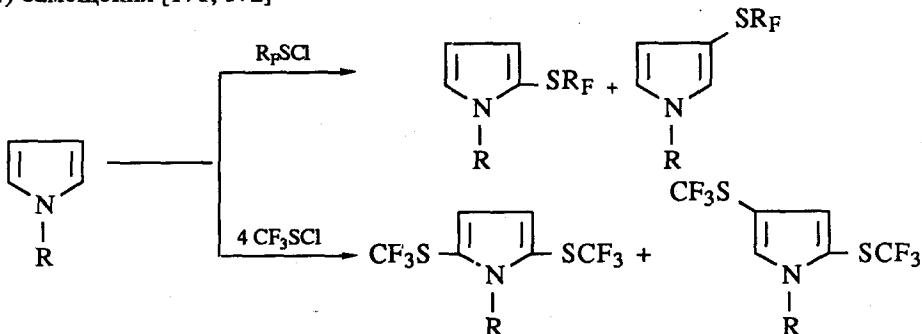
R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R' = H, OH, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>.

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.

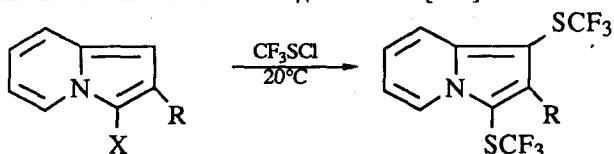
Пиррол и N-метилпиррол в присутствии акцепторов HCl легко образуют продукты 2- и 2,5-замещения. В качестве побочных продуктов отмечают примеси соединений

3(4)-замещения [171, 172]



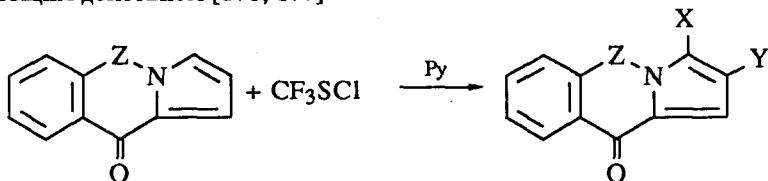
$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3; \text{R}_F = \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{Cl}, \text{CFCl}_2, \text{CF}_3\text{SCFCI}, \text{F(O)C}, \text{C}_7\text{F}_{15}$ .

Индол с  $\text{CF}_3\text{SCl}$  в этих условиях дает продукт C(3)-тиолирования [172]. Донорные заместители в пиррольном цикле облегчают, а акцепторные затрудняют тиолирование, направляя его в 3(4)-положения [172]. Особенно легко взаимодействуют с  $\text{CF}_3\text{SCl}$  индолизины, образующие 1,3-дизамещенные производные даже в случае ацетилированных по 1-положению индолизинов [173]



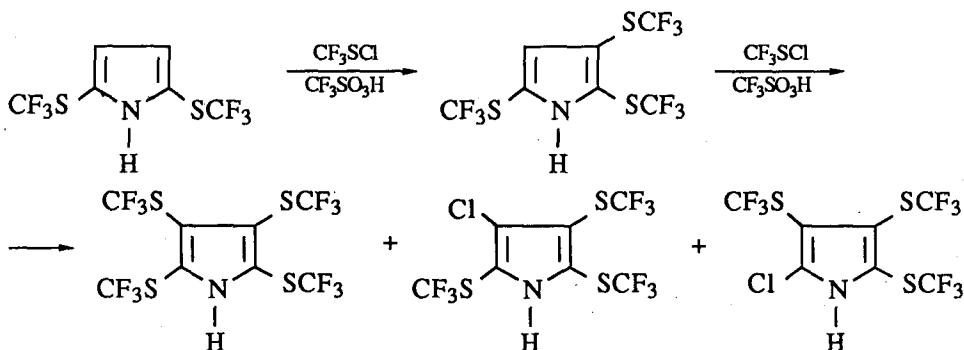
$\text{X} = \text{H}, \text{C(O)CH}_3; \text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ .

Полифторалкилтиолированные производные пирролов обладают высокой биологической активностью [174, 175]. Особо интересны  $\text{CF}_3\text{S}$ -замещенные в пиррольном цикле пирроло[2,1-*b*] [3] бензазепины, обладающие миорелаксантным и транквилирующим действием [176, 177]

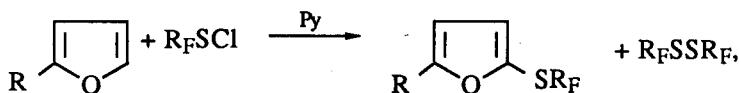


$\text{Z} = -\text{CH}=\text{CH}-, \text{X} = \text{SCF}_3, \text{Y} = \text{H}; \text{Z} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2; \text{X} = \text{SCF}_3, \text{Y} = \text{H};$   
 $\text{X} = \text{H}, \text{Y} = \text{SCF}_3$ .

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

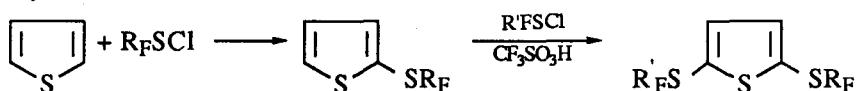


Фуран и сильван значительно труднее взаимодействуют с тригалогенметилсульфенилхлоридами в присутствии пиридина. Продуктами являются 2- или 5-тригалогенметилтио производные фурана (сильвана) наряду с дисульфидами и полимерными веществами [171, 179]. Применение кислот Льюиса в качестве катализатора или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



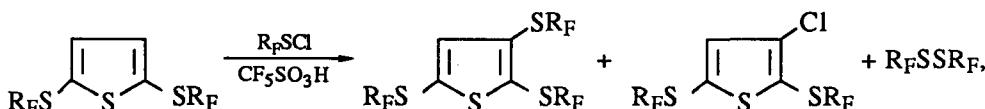
$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3; R_F = \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{Cl}, \text{CFCl}_2$ .

Еще труднее вступает в аналогичные реакции тиофен. Монотиолирование происходит лишь при катализе  $\text{SnCl}_4$  [180], в присутствии пиридина под давлением [171] или в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  [181]. При катализе перфторалкансульфокислотами удалось получить продукты дизамещения [180, 182]



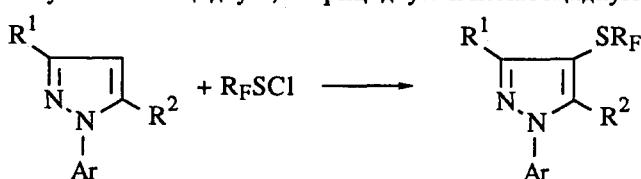
$R_F, R'_F = \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{Cl}, \text{CFCl}_2$ .

При более глубоком тиолировании тиофена проявляются хлорирующие свойства  $R_FSCl$  [165]



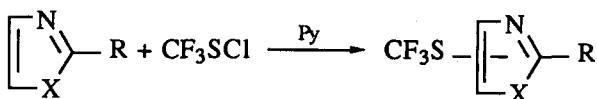
$R_F = \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{Cl}$ .

Селенофен вступает в реакцию с  $\text{CF}_3\text{SCl}$  подобно тиофену [179]. Пятичленные гетероароматические соединения с двумя гетероатомами реагируют с ПФАСХ лишь при наличии электроноподающих заместителей. Так, N-арилпиразолы, несущие группы OH и  $\text{NH}_2$  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]



$R_F = \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{Cl}, \text{CFCl}_2; R^1 = \text{H, Alk}; R^2 = \text{OH, NH}_2$ .

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

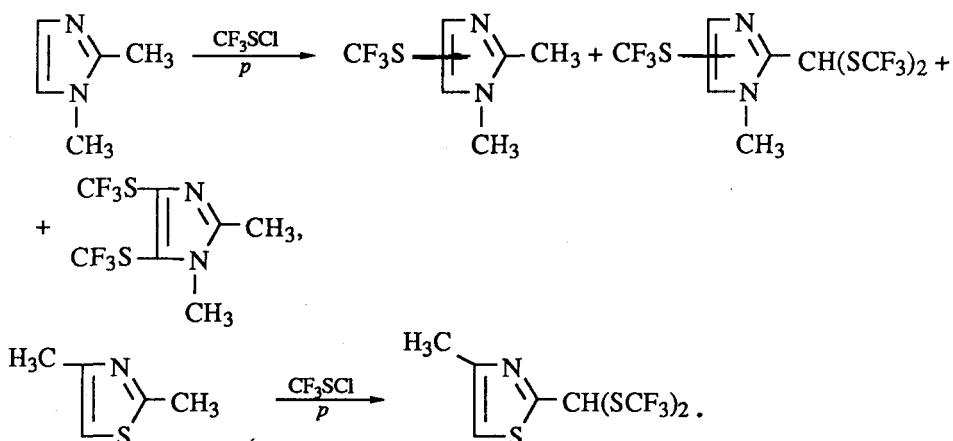


$X = \text{S, R} = \text{NHSO}_2\text{CH}_3, \text{NHSO}_2\text{CF}_3, \text{NHCOCH}_3$ ,

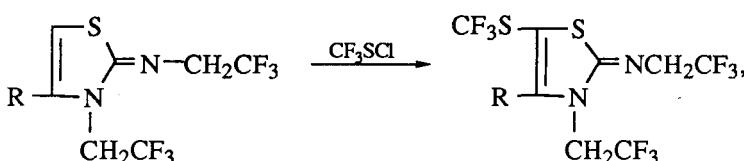
$X = \text{NCH}_3, \text{R} = \text{SCH}_3, \text{SCH}_2\text{CF}_3$ .

При этом трифторметилтиоизирование цикла 1,2-диметилимидазола под давлением сопровождается побочным тиолированием по  $\text{CH}_3$ -группе в 2-положении, а в аналогичной реакции 2,4-диметилимидазола тиолирование 2- $\text{CH}_3$ -группы является единственным

ным направлением реакции

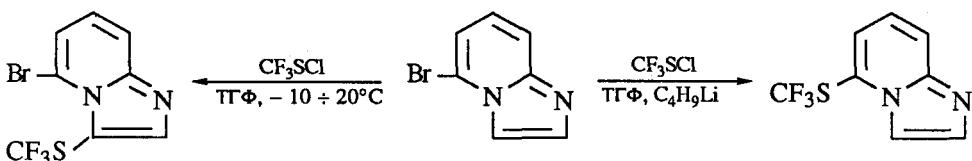


В то же время производные 2-аминотиазола легко трифторметилтиолируются по C(5)-атому [171]



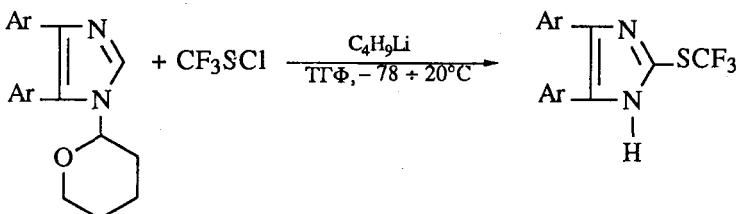
$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ .

Реакция  $\text{CF}_3\text{SCl}$  с 5-бромимидазо[1, 2-*a*]пиридином в мягких условиях селективно осуществляется по имидазольному, а после генерации карбанионного центра бутиллитием — по пиридиновому циклу [191, 192]



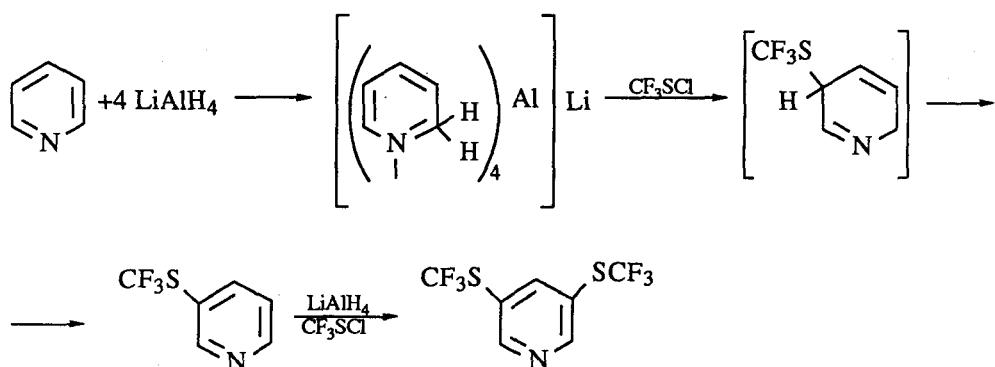
Полученные соединения обладают гипотензивным действием.

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]



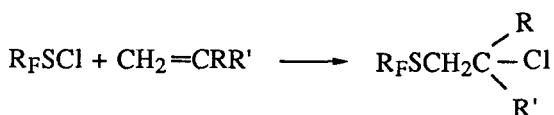
Трифторметилтиолирование пиридина удалось осуществить только после его восстановления в производное дигидропиридила [179, 195]. Основным продуктом реакции является продукт 3-замещения, наряду с примесью 3,5-бис-тиолирован-

ного соединения



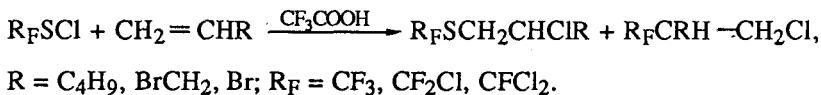
### 3. Реакции с непредельными соединениями

Особенности электрофильных свойств ПФАСХ наиболее отчетливо проявились в их реакциях с алканами [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  $\text{CF}_3^-$  и других электроностягивающих групп в  $\alpha$ -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  $\text{CH}_3\text{CN}$ , а стерически затрудненные ПФАСХ в отсутствие  $\text{CH}_3\text{CN}$  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



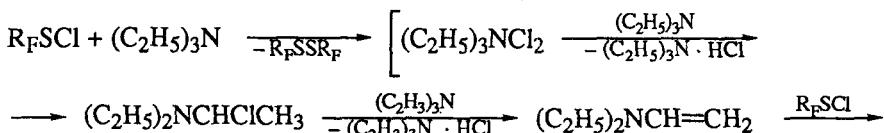
$\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{Alk}, \text{Cl}, \text{OC}_4\text{H}_9, \text{OC(O)CH}_3; \text{R}_F = \text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CF}_3), \text{ClCF}_2\text{CF}_2,$   
 $\text{Cl}_2\text{CFCF}_2, \text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}(\text{CF}_3)_2.$

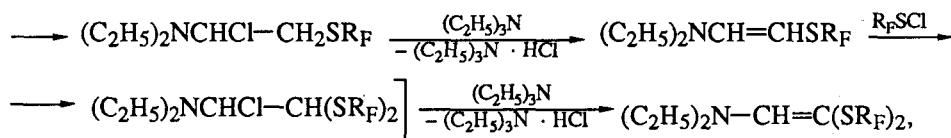
Образование обоих региоизомеров наблюдали только при осуществлении реакций в присутствии  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , сильно повышающей скорость присоединения [197]



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.

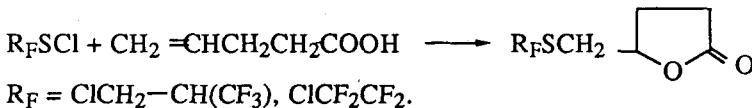
Из функционально замещенных этиленов только винилалкиловые эфиры и винилуксусный эфир легко взаимодействуют с ПФАСХ [198]. По-видимому, еще более легко вступают в реакцию енамины, о чем свидетельствуют результаты мягкой реакции пергалогенметилсульфенилхлоридов с триэтиламином [129]





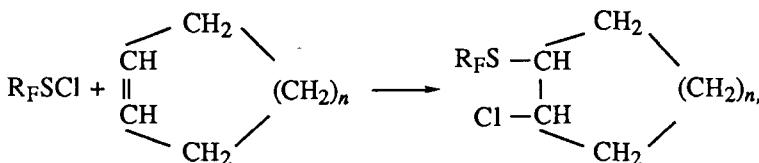
$R_F = CF_3, CF_2Cl, CFCI_2.$

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



В то же время  $\beta$ ,  $\gamma$ -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  $\gamma$ ,  $\beta$ -непредельными кислотами и их эфирами благоприятствует нуклеофильное содействие в переходном состоянии карбоксильной или карбалкоксильной группы.

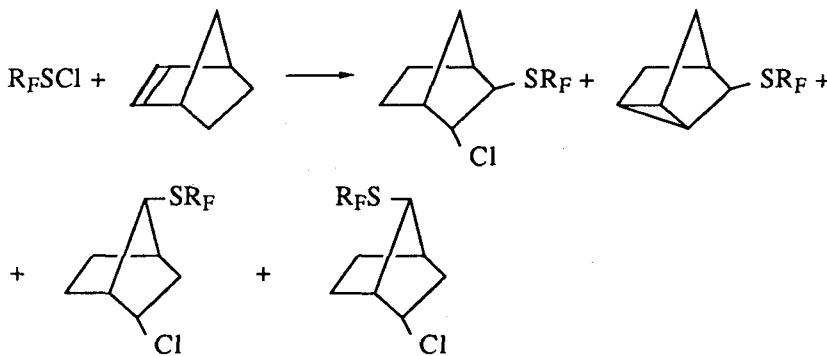
С напряженными циклоалкенами ПФАСХ, как и их негалогенированные аналоги, реагируют легче, чем с гомологами этилена. При этом цикlopентен и циклогептен, отличающиеся более высоким напряжением и меньшими стерическими препятствиями у кратной связи, более активны в этих реакциях [10, 13, 36, 39, 196, 197]



$R_F = CF_3, CF_2Cl, CFCI_2, Cl_2CFCF_2, CF_3OCFCICF_2, CISCF_2CF_2,$   
 $CF_2ClCFCI, (CF_3)_3C, CH_3OOC-C(CF_3)_2, Cl(O)C-C(CF_3)_2;$   
 $n = 1, 2, 3.$

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]

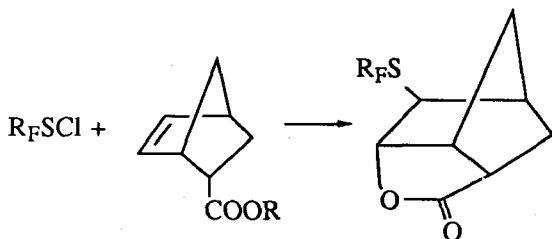


$R_F = CF_3, CF_2Cl, CFCI_2.$

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

низме реакции, причем  $\text{CF}_3$ -группа в большей мере, чем  $\text{ClCF}_2$ - и  $\text{Cl}_2\text{CF}$ -группы, способствует трансформации первичного эписульфониевого иона в норборнилкарбониевый.

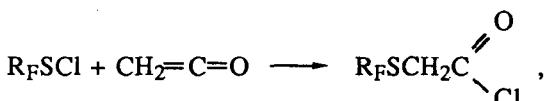
В отличие от норборнена, норборен-5-овая кислота и ее эфиры при  $-30 \div 0^\circ\text{C}$  однозначно лактонизуются, подобно ациклическим  $\gamma, \delta$ -непредельным кислотам [199]



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

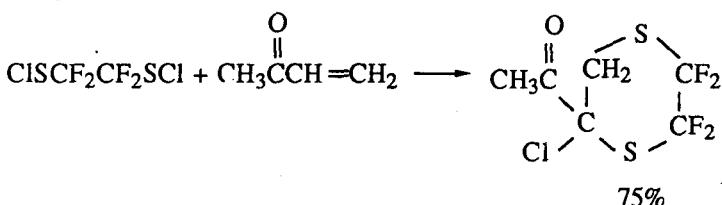
В более жестких условиях наряду с лактонами образуются и региоизомерные продукты *транс*-присоединения. Хлорангидриды и нитрил этой кислоты вступают в эти реакции в более жестких условиях и дают только смесь продуктов *эндо*- и *экзо*-присоединения.

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]

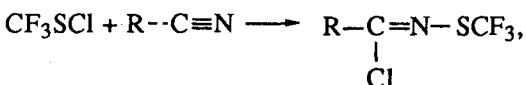


$\text{R}_F = \text{CF}_3, \text{ClCH}_2-\text{CH}(\text{CF}_3), \text{ClCF}_2\text{CF}_2, \text{Cl}_2\text{CFCF}_2.$

При  $20^\circ\text{C}$  1,2-бис-(хлорсульфенил)тетрафторэтан взаимодействует с метилвинилкетоном [142]; при этом первичный продукт присоединения после отщепления  $\text{HCl}$  циклизуется в 1,4-дитиан



Высокоэлектрофильные непредельные соединения обычно не взаимодействуют с ПФАСХ. Однако гексафторметилкетен в ацетонитриле образует аддукт с высокореакционноспособным 1-трифторметил-2-хлорэтилсульфенилхлоридом [39]. Фторолефины в жестких условиях ( $150^\circ\text{C}$ ) 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 электроностягивающими заместителями [204—206]



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

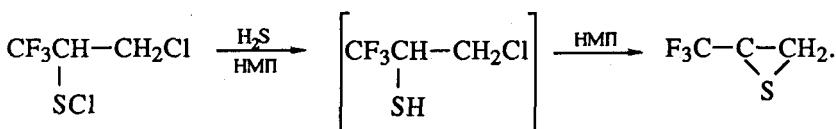
При осуществлении этой реакции с  $\text{ClCN}$ ,  $\text{CF}_3\text{CN}$  и  $\text{CCl}_3\text{CN}$  в присутствии  $\text{HgF}_2$

с высоким выходом получены продукты сопряженного трифторметилтиолирования и фторирования связи C≡N, т.е. CF<sub>3</sub>N(SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CF=NSCF<sub>3</sub> и CCl<sub>3</sub>CF=NSCF<sub>3</sub> соответственно [207].

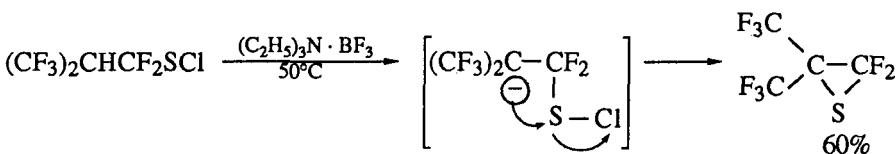
Рассмотренные выше сведения позволяют считать, что с непредельными соединениями ПФАСХ взаимодействуют подобно нефторированным аналогам по механизму Ad<sub>E</sub>2 через переходные эписульфоневые состояния. Особенности рассматриваемых реакций обусловлены снижением энергии образования и стабильности переходных 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

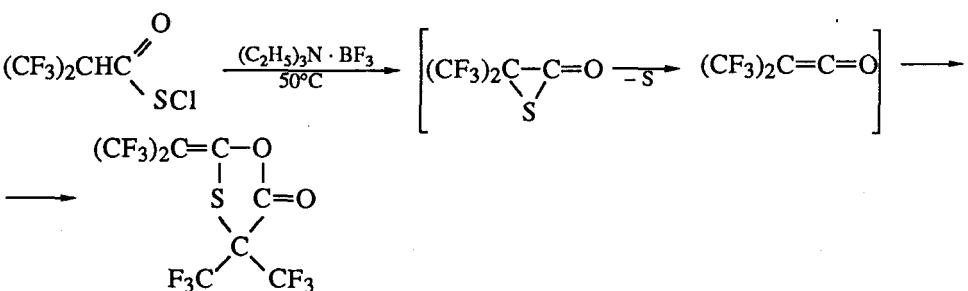
Способность ПФАСХ к циклообразованию связана в первую очередь с анионотропными превращениями в трехцентровых системах C—C—S. Так, 1-трифторметил-2-хлорэтилсульфенилхлорид взаимодействует с H<sub>2</sub>S в N-метилпирролидоне (НМП) с образованием трифторметилтириана. Промежуточным продуктом реакции, как показано [24], является  $\alpha$ -трифторметил-2-хлорэтантиол.



2-Гидроперфторизобутансульфенилхлорид при нагревании с комплексом (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N·BF<sub>3</sub> гладко дегидрохлорируется с образованием перфторизобутенэписульфида [26]



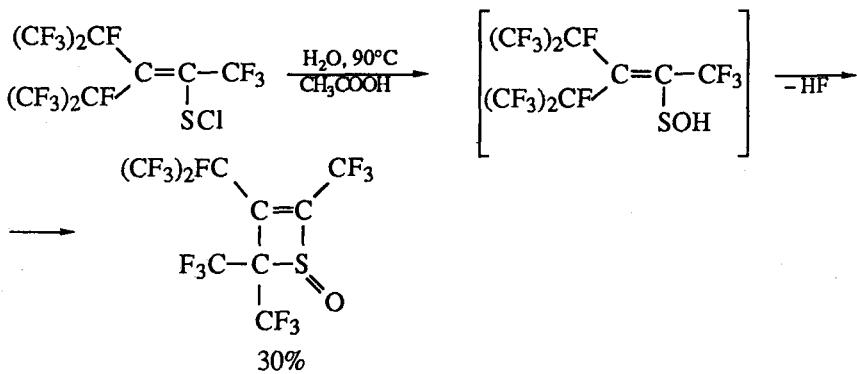
2-Гидрогексафтоторизобутилсульфенилхлорид также вступает в эти реакции. Однако промежуточный тииранон десульфируется в условиях реакции и образующийся бис-(трифторметил)кетен вступает в (3 + 2)-цикlopрисоединение с тиираноном [26]



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

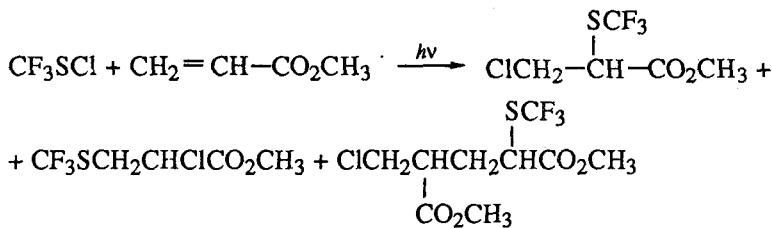
Необычное для соединений серы мягкое образование тиетенового цикла наблюдали при кислотном гидролизе  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельного сульфенилхлорида — перфтор-3-изопропил-4-метил-2-пентенсульфенилхлорида-2. По мнению авторов [137], промежуточ-

ным продуктом реакций является неустойчивая сульфеновая кислота



## 5. Свободнорадикальные реакции

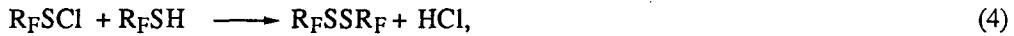
Свободнорадикальные превращения ПФАСХ претерпевают при УФ-, рентгеновском облучении и при катализе азо-соединениями. Инициируемое УФ-светом присоединение ПФАСХ к олефинам, в том числе фторсодержащим, приводит к обоим возможным изомерам и ряду побочных продуктов [3]. Например,  $\text{CF}_3\text{SCl}$  присоединяется к метилакрилату с образованием смеси трех основных продуктов [203], дегидрохлорированием которых получены  $\text{CF}_3\text{S}$ -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:

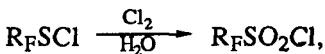


Главными факторами, определяющими состав смеси продуктов в этих реакциях, являются стерические эффекты у реакционного центра сульфенилхлоридов и углеводородов. В ряду  $\text{R}_F\text{SCI}$ , где  $\text{R}_F\text{CF}_3 < \text{HCF}_2\text{CF}_2 < n\text{-C}_3\text{F}_7 < (\text{CF}_3)_2\text{CF} <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

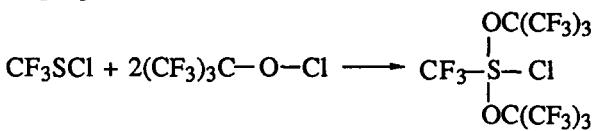
Поэтому в свободнорадикальной реакции  $(CF_3)_3CSCl$  с углеводородами образуются исключительно перфтор-*трем*-бутантиол и хлоруглеводород. Аналогично, с увеличением объема алкильных радикалов в ряду бензил < бутил < *втор*-бутил < циклогексил соотношение сульфид/хлоруглеводород уменьшается.

## 6. Реакция окисления

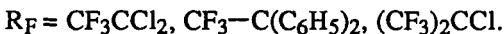
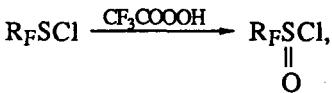
На ряде примеров показана возможность получения полифторалкилсульфохлоридов окислением ПФАСХ хлором в воде или соляной кислоте [12, 14, 25, 196]



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



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



При окислении  $CISCF_2CF_2SCl$  30%-ным пероксидом водорода, наряду с окислением до сульфонилхлорида образуется ди-(2-хлорсульфонилтетрафторэтил)дисульфид [212]



Различные фторирующие агенты ( $ClF_3$ ,  $AgF_2$ ,  $BrF_3/HgF_2$ ) 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 нефторированных 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 контролируемыми путями. Группа  $R_F$  перфторалкилсульфенилхлоридов имеет отчетливо выраженный «псевдогалогенный» характер, в связи с чем ПФАСХ проявляют хлорирующие свойства, а перфторалкилтиольная группа часто выступает как уходящая при перегруппировкаах 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 —  $\alpha$ -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 немногоплановых 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. Кнуниэнц 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., Аллахвердиев 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., Кнуниэнц 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., Кнуниэнц 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., Кнуниэнц И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 1692.
18. Nguyen T., Rubinstein M., Wakselman C. // *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., Кнуниэнц 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., Кнуниэнц 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., Кнуниэнц 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., Кнуниэнц И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 2640.
29. Беккер Р.А., Попкова В.Я., Снегирев В.Ф., Кнуниэнц 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., Куншенко Б.В. и др. // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 964.
37. Фокин А.В., Ранкин А.И., Матвеенко В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2652.
38. Фокин А.В., Ранкина А.И., Матвеенко 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. В. 113, 58491.
44. Пат. 274820 ГДР // С.А. 1990. В. 113, 114647.
45. Пат. 274821 ГДР // С.А. 1990. В. 113, 58492.
46. Elsäser A., Sundmeyer W. // Chem. Ber. 1985. В. 118. С. 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. В. 119. С. 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. В. 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. В. 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. В. 119. С. 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. В. 97, 215545.
68. Заявка 3146231 ФРГ // С.А. 1983. В. 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. В. 1. С. 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. В. 115. С. 523.
77. Kost D., Egozy H. // J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 4909.
78. Заявка 3142857 ФРГ // С.А. 1983. В. 99, 53749.
79. Behrend E., Haas A. // J. Fluor. Chem. 1974. V. 4. P. 99.
80. Пат. 54635 CPP // С.А. 1973. В. 79, 16594.
81. Заявка 1800836 ФРГ // С.А. 1969. В. 71, 21885.
82. Пат. 4193933 США // С.А. 1969. В. 71, 21885.
83. Заявка 2336290 ФРГ // С.А. 1975. В. 82, 172912.
84. Заявка 2652451 ФРГ // С.А. 1977. В. 87, 134723.
85. Пат. 517016 Австралия // С.А. 1982. В. 97, 23461.
86. Заявка 3137061 ФРГ // С.А. 1983. В. 99, 22110.

87. Заявка 3313718 ФРГ // С.А. 1985. В. 102, 113030.
88. Заявка 353162 ФРГ // С.А. 1987. В. 106, 196040.
89. Заявка 2064596 ФРГ // С.А. 1975. В. 83, 96076.
90. Заявка 2512814 ФРГ // С.А. 1977. В. 86, 12693.
91. Заявка 3033863 ФРГ // С.А. 1982. В. 97, 55501.
92. Пат. 3907788 США // С.А. 1976. В. 85, 108654.
93. Заявка 2611902 ФРГ // С.А. 1978. В. 88, 120819.
94. Пат. 343097 Австрия // С.А. 1978. В. 89, 167534.
95. Пат. 4115582 США // С.А. 1978. В. 89, 179719.
96. Пат. 4097512 США // С.А. 1978. В. 89, 181541.
97. Пат. 4357346 США // С.А. 1982. В. 96, 180998.
98. Пат. 4390549 США // С.А. 1983. В. 99, 212292.
99. Пат. 4199594 США // С.А. 1980. В. 93, 71535.
100. Заявка 2703023 ФРГ // С.А. 1978. В. 89, 163386.
101. Заявка 2838750 ФРГ // С.А. 1980. В. 93, 114119.
102. Заявка 3032327 ФРГ // С.А. 1982. В. 96, 199346.
103. Заявка 3151445 ФРГ // С.А. 1983. В. 99, 104997.
104. Заявка 3049440 ФРГ // С.А. 1982. В. 97, 162622.
105. Заявка 3049439 ФРГ // С.А. 1982. В. 97, 215593.
106. Заявка 3110595 ФРГ // С.А. 1983. В. 98, 143640.
107. Заявка 3712937 ФРГ // С.А. 1989. В. 111, 134474.
108. Пат. 4357351 США // С.А. 1983. В. 99, 21964.
109. Пат. 4766135 США // С.А. 1988. В. 108, 94404.
110. Заявка 3805058 ФРГ // С.А. 1990. В. 112, 55849.
111. Пат. 4785019 США // С.А. 1989. В. 111, 7078.
112. Заявка 2722035 ФРГ // С.А. 1978. В. 89, 197541.
113. Пат. 4198423 США // С.А. 1980. В. 93, 71784.
114. Заявка 3222523 ФРГ // С.А. 1984. В. 100, 103349.
115. Заявка 3305203 ФРГ // С.А. 1984. В. 101, 211146.
116. Пат. 3840555 США // С.А. 1975. В. 82, 108654.
117. Заявка 3131250 ФРГ // С.А. 1983. В. 99, 22314.
118. Заявка 55-087707 Япония // С.А. 1980. В. 93, 144709.
119. Заявка 57-055943 Япония // С.А. 1982. В. 97, 110840.
120. Заявка 3415532 ФРГ // С.А. 1986. В. 104, 64210.
121. Пат. 4602029 США // С.А. 1987. В. 106, 98089.
122. Заявка 3306771 ФРГ // С.А. 1985. В. 102, 6542.
123. Заявка 3505905 ФРГ // С.А. 1987. В. 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. В. 96, 20108.
126. Заявка 3133405 ФРГ // С.А. 1983. В. 99, 22472.
127. Bielefeld 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. В. 52, 4922.
131. Пат. 632757 Бельгия // С.А. 1964. В. 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. В. 84, 150119.
138. Заявка 3119391 ФРГ // С.А. 1983. В. 98, 166894.
139. Сизов А.Ю., Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. С. 676.
140. Заявка 3732388 ФРГ // С.А. 1989. В. 111, 174099.
141. Заявка 3811302 ФРГ // С.А. 1990. В. 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. Mokosz 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. Communis. 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., Кондратенко Н.В., Haas A. // 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., Линев 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. Несмейнова,  
РАН, Москва

### POLYFLUOROALKYLSULFENYL CHLORIDES

*Sizov A.Yu., Kolomietz 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.