

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
НОВОСИБИРСКИЙ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Н. ВОРОЖЦОВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Кощеев Борислав Вячеславович

**СИНТЕЗ ДИФТОРМЕТИЛПОЛИФТОРАРИЛСУЛЬФОКСИДОВ И ИХ РЕАКЦИИ С  
НЕКОТОРЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ**

02.00.03 – органическая химия

**Диссертация**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель  
к.х.н. Максимов Александр Михайлович

Новосибирск – 2020

## Оглавление

Введение .....	4
1. Синтез и химические свойства фторсодержащих алкиларилсульфоксидов (литературный обзор).....	10
1.1. Методы синтеза фторсодержащих алкиларилсульфоксидов.....	10
1.1.1. Монофторсодержащие алкиларилсульфоксиды .....	10
1.1.2. Дифторированные алкиларилсульфоксиды .....	20
1.1.3. Алкиларилсульфоксиды, содержащие три атома фтора .....	22
1.1.4. Алкиларилсульфоксиды с 4 атомами фтора .....	30
1.1.5. Пентафторсодержащие алкиларилсульфоксиды .....	31
1.1.6. Алкиларилсульфоксиды, содержащие 6 и более атомов фтора.....	33
1.2. Химические свойства фторсодержащих алкиларилсульфоксидов.....	35
1.2.1. Взаимодействие фторсодержащих алкиларилсульфоксидов с нуклеофилами .....	35
1.2.2. Реакции фторсодержащих алкиларилсульфоксидов в условиях электрофильной активации .....	37
1.2.3. Реакции фторсодержащих алкиларилсульфоксидов в присутствии оснований .....	45
1.2.4. Взаимодействие фторсодержащих алкиларилсульфоксидов с окислителями .....	48
1.2.5. Взаимодействие фторсодержащих алкиларилсульфоксидов с восстановителями .....	49
1.2.6. Термические реакции фторсодержащих алкиларилсульфоксидов .....	50
1.3. Применение фторсодержащих алкиларилсульфоксидов.....	52
1.4. Заключение по литературному обзору.....	53
2. Результаты и обсуждение .....	55
2.1. Получение (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов .....	55
2.2. Реакции (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с нуклеофильными агентами..	58
2.2.1. Взаимодействие сульфоксида 73 с нуклеофилами .....	58
2.2.1.1. Реакции с S- и C-нуклеофилами.....	58
2.2.1.2. Реакции с N-нуклеофилом - метиламином .....	59
2.2.1.3. Реакции с некоторыми O-нуклеофилами.....	60
2.2.2. Взаимодействие 4-замещенных (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с нуклеофильными агентами. ....	62
2.2.2.1. Взаимодействие 4-замещенных (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с этил-2-цианоацетатом как C-нуклеофилом.....	62
2.2.2.2. Реакции с N-нуклеофилами .....	63
2.2.2.3. Взаимодействие 4-замещенных (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с O-нуклеофилами .....	66

2.2.2.3.1. Реакции с ароматическими О-нуклеофилами.....	66
2.2.2.3.2. Реакции с гидроксидом натрия .....	76
2.2.2.3.3. Реакции с метилатом натрия .....	79
2.2.2.4. Об образовании гидропроизводных полифтораренов .....	81
2.2.2.5. Взаимодействие 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с KSH и 2-меркаптоэтанолом .....	84
2.3. Возможное практическое приложение результатов, полученных в диссертационной работе.....	85
2.4. Получение исходных соединений и встречные синтезы .....	88
2.4.1 Получение исходных соединений.....	88
2.4.2 Встречные синтезы .....	91
3. Экспериментальная часть.....	95
Выводы.....	145
Список сокращений и условных обозначений .....	146
Список литературы .....	147

## Введение

**Актуальность темы исследования.** Химия полифтораренов, развитие которой началось в 60-х годах XX века, является одним из ведущих направлений современной органической химии и привлекает к себе внимание как в России, так и за рубежом (страны Евросоюза, США, КНР, Япония и др.) Такие соединения и их производные нашли применение в медицине, сельском хозяйстве, в производстве полимеров, жидких кристаллов, полупроводников [1]. Среди гетероатомных производных таких соединений благодаря простоте введения серусодержащей функции, наряду с широкой возможностью модификации атома серы огромный интерес представляют *тио*полифторарены. Последние представляют большой интерес в различных областях прикладных исследований: в качестве компонентов дендронов [2], фоторезисторов [3], люминесцентных структур [4], компонентов наноразмерных частиц драгоценных металлов [5, 6], препаратов для лечения рака [7, 8], болезней глаз [9].

В последнее время представляет интерес получение соединений, содержащих (фторалкил)*тио*заместитель. Значительное количество соединений, используемых в медицине и сельском хозяйстве, имеет в своём составе  $-S(O)_nR_F$  группу, где  $n = 0$  или  $1$ ,  $R_F = CFH_2$ ,  $CF_2H$ ,  $CF_3$  или  $CH_2CF_3$  [10, 11]. Среди представленных фторалкильных заместителей интерес представляет  $CF_2H$  группа, в частности, ввиду потенциальной легкости ее введения в остов молекулы с использованием промышленно доступного дифторхлорметана (фреон-22). При этом необходимо отметить, что сульфоксиды, содержащие 4 и более атомов фтора, практически неизвестны. В этой связи разработка методов синтеза и изучение химических свойств (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов является актуальной задачей.

**Степень разработанности темы.** (Дифторметил)(полифторарил)сульфоксиды могут быть получены с помощью окисления соответствующих сульфидов. Известно лишь два примера такого превращения действием  $\sim 100\%$   $HNO_3$ , однако проведение реакции требует длительного времени (десятки часов) [12]. Синтез дифторметилполифторарилсульфидов в свою очередь может быть осуществлен взаимодействием промышленно доступного дифторхлорметана с полифторарентиолами в щелочных условиях [12]. Ранее в лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН разработан метод получения полифторарентиолов, обеспечивающий синтетическую доступность широкого круга представителей этого класса соединений [13]. Характерными реакциями полифторароматических соединений, к которым принадлежат и (дифторметил)(полифторарил)сульфоксиды, являются реакции нуклеофильного ароматического замещения. Высокая электроноакцепторность дифторметилсульфинильной группы может облегчить протекание реакций такого типа. Наличие нескольких реакционных центров в молекулах (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов предполагает большое разнообразие химических превращений и открывает широкие возможности функциональной

модификации данных соединений. Введение различных заместителей в ароматическое кольцо и изучение их влияния на протекание процессов нуклеофильного замещения позволит получить данные, которые могут служить основой для создания предсказательной базы для направленной функционализации подобных структур.

**Цель и задачи работы.** Целью данной работы является развитие методов синтеза (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов и исследование их реакций с нуклеофилами.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Расширение области применения реакции окисления (дифторметил)(полифторарил)-сульфидов 100%  $\text{HNO}_3$  и поиск условий модификации синтеза с целью сокращения времени реакции;
2. Изучение реакций (дифторметил)(пентафторфенил)сульфоксида как простейшего представителя (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с C-, N-, O-или S-нуклеофилами;
3. Исследование реакций 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с различными типами нуклеофилов;
4. Изучение влияния условий реакции (растворителя, температуры, и т.д.) на протекание исследуемого процесса;
5. Выделение и характеристика продуктов превращений.

**Методология и методы исследования.** Для решения первой из поставленных задач использовался метод окисления (дифторметил)(полифторарил)сульфидов азотной кислотой. Изучение реакционной способности (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов включало в себя изучение реакций наиболее простого представителя таких соединений – (дифторметил)(пентафторфенил)сульфоксида с различными C-, N-, O- и S-нуклеофилами, а также поведения 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с нуклеофилами различной природы. Изучалось направление атаки нуклеофила в зависимости от условий реакции и заместителя в ароматическом кольце. Применялись методы химического эксперимента, методы индивидуализации химических соединений (перегонка, сублимация, тонкослойная и колоночная хроматография, кристаллизация, экстракция), физико-химические методы установления структуры и свойств химических соединений (спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , а также ультрафиолетовая, инфракрасная спектроскопии, масс-спектрометрии, газовой хроматографии, элементного анализа).

**Научная новизна работы.** Разработан метод получения (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов, заключающийся в действии на соответствующие сульфиды смеси коммерчески доступных азотной и серной кислот. Впервые действием  $\sim 100\%$   $\text{HNO}_3$  получен полифторарен, содержащий две сульфинильные группы. Получен ряд новых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с заместителями в положении 4. Изучены реакции

(дифторметил)(полифтоторарил)сульфоксидов с различными нуклеофильными реагентами. Ранее химическое поведение такого класса соединений не изучалось.

На примере пентафторфенильного производного показано, что основным направлением атаки нуклеофила является положение 4 ароматического кольца. В случае метиламина, как N-нуклеофила, направление атаки зависит от полярности растворителя. Для неполярных растворителей преимущественным местом атаки становится положение 2 ароматического кольца. Изучены реакции с различными нуклеофилами (дифторметил)(полифтоторарил)сульфоксидов, содержащих в положении 4 полифтоторированного ароматического кольца заместитель, препятствующий протеканию по этому положению реакций нуклеофильного замещения. Введение таких заместителей дало возможность исследовать реакции нуклеофилов по другим возможным реакционным центрам и изучить влияние заместителей на протекание таких процессов. В качестве заместителей рассматривались атом водорода, акцепторная трифторметильная или донорная метоксигруппы. В реакциях таких сульфоксидов с метиламином, аммиаком, гидросульфидом калия и этил-2-цианоацетатом происходит замещение атомов фтора только в орто-положении к сульфинильной группе.

При реакции 4-замещённых (дифторметил)(полифтоторарил)сульфоксидов с одним эквивалентом фенолята натрия установлено, что реакция протекает с образованием как моно- так и бис-феноксипроизводных. На примерах реакции с другими источниками фенолят-аниона показано, что на направление вхождения второй феноксигруппы влияет противоположающийся катион. Для объяснения такого влияния предложена схема, включающая ассоциацию фенолята натрия с атомом кислорода сульфинильной группы. Изучено также взаимодействие 1-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафтор-4-[(пентафторфенил)сульфинил]бензола с 1 экв. фенолята натрия. Показано, что в неполярном бензоле основным направлением реакции является замещение атомов фтора в *орто*-положении к сульфинильной группе, тогда как в ацетонитриле атака нуклеофила протекает по *пара*-положению и сопровождается ипсо-замещением. В то же время при действии гидроксида натрия на рассматриваемые сульфоксиды происходит замена дифторметилсульфинильной группы на водород и получаются гидропроизводные полифтотораренов. Данное превращение распространено на широкий круг 4-замещённых производных. При взаимодействии вышеуказанных сульфоксидов с метилатом натрия наблюдается как замещение фтора в орто-положении, так и образование гидропроизводных полифтотораренов. Последний процесс более предпочтителен при увеличении акцепторного характера группировки в положении 4 или проведении реакции в более полярном растворителе. Показано, что реакция 4-трифторметильного производного с 2-меркаптоэтанолом как S-нуклеофилом в ацетонитриле приводит к замещению дифторметилсульфинильной группы.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Фундаментальная ценность работы заключается в разработке метода синтеза широкого ряда неизвестного ранее класса соединений – (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов и систематическом исследовании их реакционной способности в реакциях с нуклеофилами. Практическая ценность заключается в разработке методик синтеза (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов и их функциональных производных, ряд из которых может быть полезен для создания новых материалов, в частности, для получения спейсерных блоков для хромофоров, которые могут быть использованы в фотонике.

**Положения, выдвигаемые на защиту.**

1. Увеличение концентрации катиона нитрония способствует сокращению времени реакции окисления (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов азотной кислотой.

2. Реакции (дифторметил)(пентафторфенил)сульфоксида с различными нуклеофилами, за исключением гидроксида натрия, протекают в основном по 4 положению ароматического кольца.

3. В реакциях 4-замещенных (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с различными нуклеофилами происходит замещение атома фтора, находящегося в *орто*-положении по отношению к дифторметилсульфинильной группе, наблюдается также дизамещение с образованием, как правило, 2,6-производных.

4. В реакциях (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с гидроксидом натрия в водном ацетонитриле независимо от природы заместителя в положении 4 происходит замена сульфинильной группы на водород с образованием гидрополифтораренов.

5. При взаимодействии 4-замещенных (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с метилатом натрия помимо замещения атомов фтора на метокси-группу также наблюдается замена сульфинильной группы на водород с образованием гидропроизводных. Вклад последнего процесса возрастает с увеличением акцепторного характера полифторароматического кольца и полярности среды.

**Степень достоверности результатов и апробация работы.** Структуры всех соединений достоверно установлены спектральными и аналитическими методами. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, а также результаты работы апробированы на следующих российских и международных конференциях: Всероссийская молодежная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, 2015), IX международная конференция молодых учёных по химии “Менделеев-2015” (Санкт-Петербург, 2015), 53-я международная научно-студенческая конференция “МНСК-2015” (Новосибирск, 2015), XXV Менделеевская конференция молодых учёных (Томск, 2015), 54-ая международная научно-студенческая конференции “МНСК-2016” (Новосибирск, 2016), XIII

Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных “Перспективы развития фундаментальных наук” (Томск, 2016), кластер конференций «ОргХим-2016» (Санкт-Петербург, 2016), Всероссийская научная конференция с международным участием "Современные проблемы органической химии" (Новосибирск, 2017), Международный юбилейный конгресс, посвященный 60-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН «Фаворский – 2017» (Иркутск, 2017), Всероссийская молодежная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, 2018). Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней» (Красновидово, 2020).

**Структура и объем диссертации.** Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 170 схем, 16 таблиц. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), обсуждения полученных результатов (Глава 2), экспериментальной части (Глава 3), выводов, списка обозначений и условных сокращений, списка литературы (120 литературных источников). Методика исследования влияния некоторых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов на антиаритмическую активность приведена в приложении 1. Список использованной в тексте работы нумерации химических соединений приведён в приложении 2. Литературный обзор охватывает литературу, посвященную синтезу и химическим свойствам фторированных алкиларилсульфоксидов.

Все эксперименты, хроматографическое разделение реакционных смесей, индивидуализация новых продуктов, структурная идентификация продуктов с использованием спектральных и аналитических данных осуществлены соискателем. Квантово-химические расчёты выполнены к.х.н. Андреевым Р.В., за что автор выражает огромную благодарность. Исследования антиаритмической активности ряда (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов проводились сотрудниками ЛФИ НИОХ СО РАН к.б.н. Брызгаловым А.О. и д.б.н. Толстиковой Т.Г., за что автор выражает огромную благодарность. Регистрация спектров (ЯМР, ИК, УФ, МС и ГХ-МС) осуществлена сотрудниками ЛФМИ НИОХ СО РАН на базе Химического сервисного центра СО РАН, данные элементного анализа, а также температуры плавления синтезированных соединений получены сотрудниками лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН. Огромную и искреннюю благодарность автор выражает научному руководителю к.х.н. Максиму Александру Михайловичу за приобретенные в ходе выполнения работы знания и опыт, а также всестороннюю помощь и поддержку. Автор выражает огромную благодарность сотрудникам Лаборатории Галоидных соединений и, прежде всего, заведующему лабораторией, д.х.н. Меженковой Татьяне Владимировне за помощь в выполнении диссертационной работы. Автор благодарит сотрудников автоклавного отделения за содействие в синтезе исходных дифторметил(полифторарил)сульфидов; и многочисленный коллектив сотрудников

Химического исследовательского центра коллективного пользования СО РАН за спектральные и аналитические исследования.

## 1. Синтез и химические свойства фторсодержащих алкиларилсульфоксидов (литературный обзор)

Сульфоксиды – соединения, включающие в себя сульфинильную группу, связанную с двумя углеродными заместителями через атом серы. Природа связи кислород-сера до конца неясна, обычно используют два обозначения:  $S^+-O^-$ , которое подчёркивает донорно-акцепторную природу связи, и  $S=O$ , которое указывает на  $d_{\pi}^*$ - $p_{\pi}$ -взаимодействие вакантной  $d$ -орбитали серы и неподелённой пары  $p$ -электронов кислорода. В настоящем обзоре для обозначения сульфинильной группы будет использоваться обозначение  $S=O$ . Несимметричные сульфоксиды хиральны, где роль четвёртого заместителя выполняет неподелённая пара электронов серы. Сульфоксиды относятся к амбидентным нуклеофилам, где сера – мягкий, а кислород – жёсткий нуклеофильный центры. Сульфинильная группа за счёт сильного  $-I$  эффекта вызывает поляризацию  $C-H$  связи при  $\alpha$ -углеродном атоме, в результате чего протон может отщепляться под действием сильных оснований. Для  $S=O$  группы характерен также  $-M$  эффект, что облегчает протекание  $S_NAr$  реакций в арилсульфоксидах [14]. Данные свойства могут быть объединены в алкиларилсульфоксидах. Такие соединения находят широкое применение в органическом синтезе [15, 16]. Для усиления отрицательных электронных эффектов алкиларилсульфоксидов целесообразно вводить один или несколько атомов фтора в состав молекулы.

Настоящий обзор посвящён методам синтеза и химическим свойствам фторсодержащих алкиларилсульфоксидов. О возможности практического использования таких соединений сказано в разделе 1.3. При описании методов синтеза фторсодержащих алкиларилсульфоксидов представлялось целесообразным отдельно рассмотреть соединения с различным количеством атомов фтора, в то же время при описании химических свойств отдельно рассмотрены разные типы превращений.

### 1.1. Методы синтеза фторсодержащих алкиларилсульфоксидов

#### 1.1.1. Монофторсодержащие алкиларилсульфоксиды

К настоящему времени известен ряд алкиларилсульфоксидов, содержащих один атом фтора в алифатической части. Простейший представитель таких соединений – фенил(фторметил)сульфоксид (**1**) был получен окислением (фенил)(фторметил)сульфида (**2**) *m*-хлорнадбензойной кислотой (*m*CPBA) с умеренным выходом в  $CH_2Cl_2$  при  $0\text{ }^{\circ}C$  [17] (Схема 1). При проведении данного превращения в  $CHCl_3$  при более низкой температуре удалось достичь достаточно высокого выхода [18, 19] (Схема 1). Стоит отметить, что данный метод был использован для получения широкого набора фенил-( $\alpha$ -фторалкил)сульфоксидов [18, 19] (Схема 1).

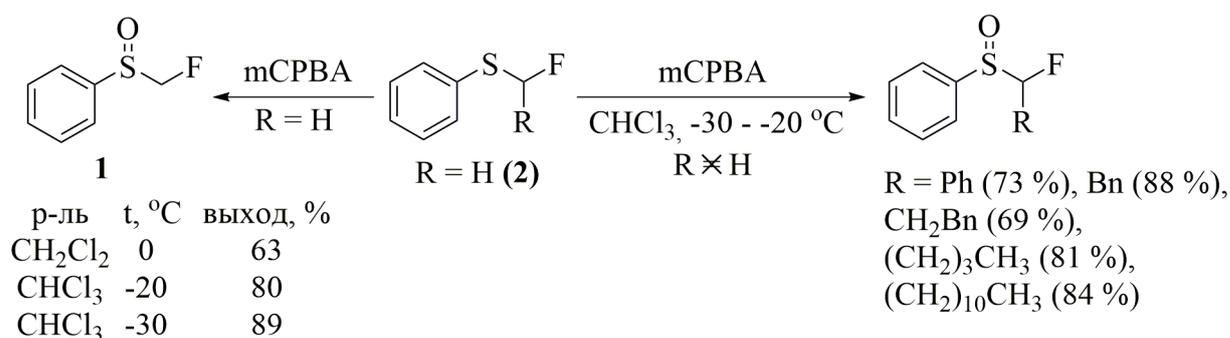


Схема 1. Взаимодействие (фенил)(фторалкил)сульфидов с mCPBA

Другой метод получения сульфоксида **1** заключается в окислении сульфида **2** N-бромсукцинимидом (NBS) в водном метаноле [20] (Схема 2). Вероятно, данное превращение протекает через образование бромсульфониевого катиона с последующим гидролизом до сульфоксида. Окислением 4-замещённых (арил)(фторметил)сульфидов данным методом также получают соответствующие сульфоксиды [20] (Схема 2). Стоит отметить, что в указанных реакциях выходы близки к количественным, что делает NBS более подходящим окислителем для синтеза (арил)(фторметил)сульфоксидов по сравнению с mCPBA.

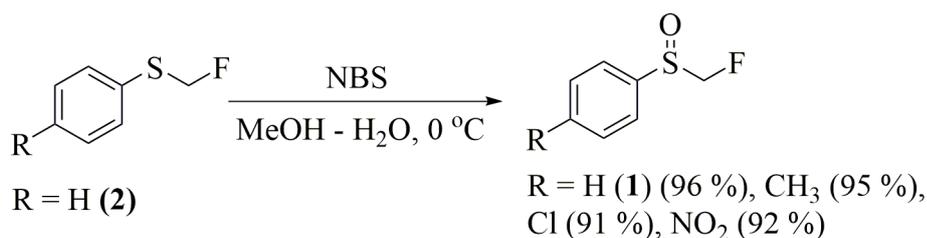


Схема 2. 4-замещённых (фторметил)(арил)сульфидов с NBS

Фенил(дихлорфторметил)сульфоксид (**3**) образуется при окислении фенил(дихлорфторметил)сульфида (**4**) пероксидом водорода в трифторуксусной кислоте [21] (Схема 3). Окислителем в данной реакции является образующая *in situ* трифторпероксиуксусная кислота [21].

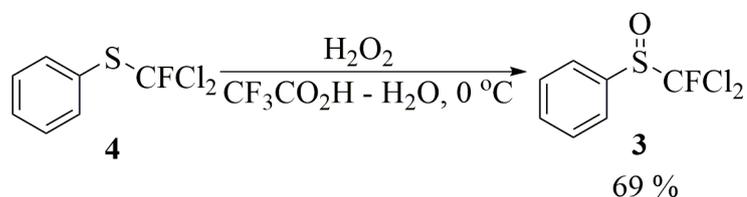


Схема 3. Получение сульфоксида **4**.

Рассмотрим методы получения арил-(β-фторалкил)сульфоксидов. К примеру, в статье [22] при взаимодействии фенил(2-фторэтил)сульфида (**5**) с mCPBA с удовлетворительным

выходом удалось получить фенил(2-фторэтил)сульфоксид (**6**) (Схема 4). Для 4-замещённых производных сульфида **5** данная реакция протекает с более высокими выходами [22] (Схема 4).

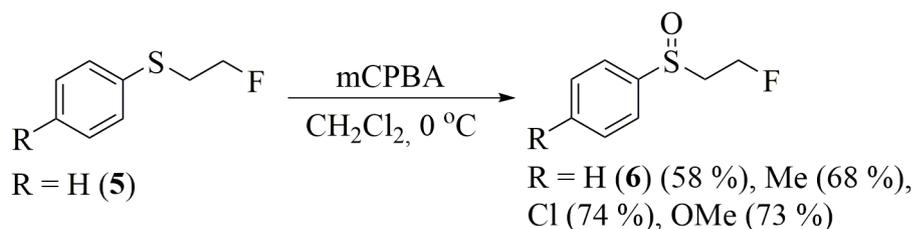


Схема 4. Взаимодействие (2-фторэтил)(арил)сульфидов с mCPBA

Аналогично, взаимодействие фенил(2-фтордецил)сульфида (**7**) с тем же окислителем приводит к образованию фенил(2-фтордецил)сульфоксида (**8**) соответственно [23] (Схема 5).

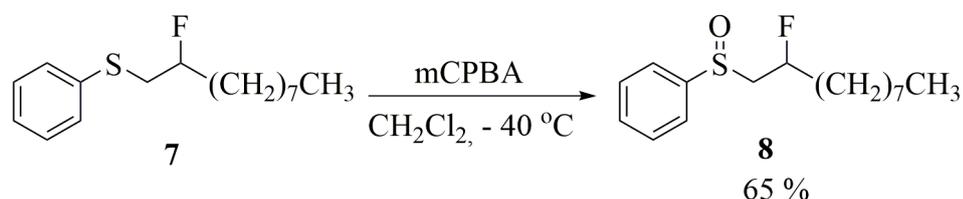


Схема 5. Получение сульфоксида **8**

Рассмотрим примеры получения алкилмонофторарилсульфоксидов. Так, в статье [24] из метил(4-фторфенил)сульфида (**9**) действием  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии вольфраматного пероксокомплекса был получен метил(4-фторфенил)сульфоксид (**10**), при этом в реакционной смеси была обнаружена значительная примесь соответствующего сульфона (Схема 6).

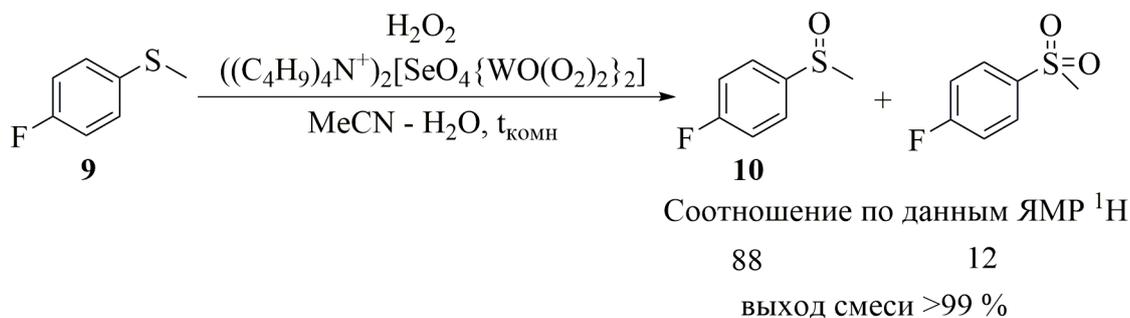


Схема 6. Взаимодействие сульфида **9** с  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии  $((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+)_2[\text{SeO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]$

Сульфид **9** может быть также превращён в соответствующий сульфоксид с практически количественным выходом под действием фталоилового пероксида в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [25] и оксона ( $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  [26] (Схема 7).

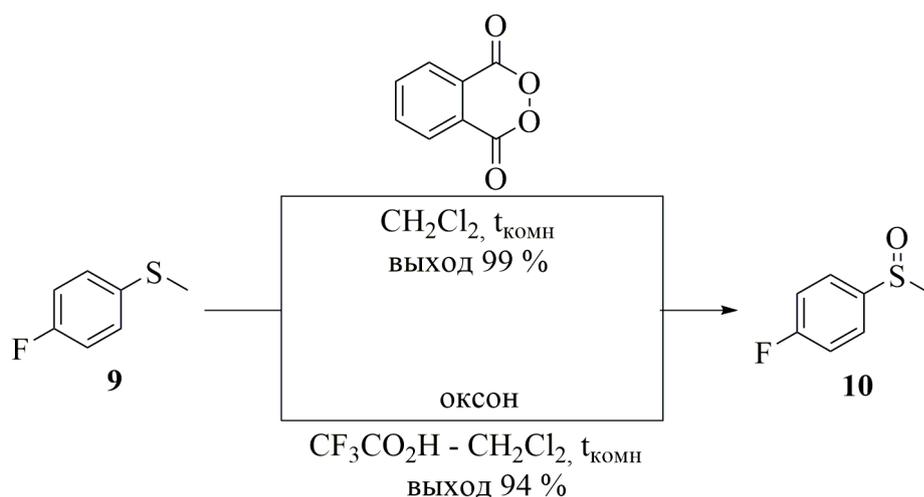


Схема 7. Взаимодействие сульфида **9** с фталоиловым пероксидом и оксоном

В статье Ли [27] показана возможность окисления сульфида **9** в сульфоксид **10** при помощи диацетата иодозобензола в присутствии хлорида алюминия в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$  (Схема 8).

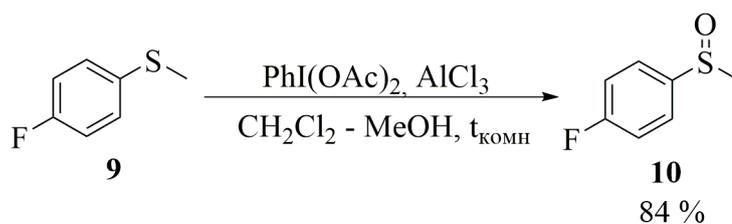


Схема 8. Взаимодействие сульфида **9** с  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  в присутствии  $\text{AlCl}_3$

В данной работе представлена вероятная схема превращения (Схема 9). В результате координации  $\text{AlCl}_3$  с окислителем происходит образование ацетокси(фенил)иодониевого катиона. Взаимодействие последнего с сульфидом приводит к образованию иодозосульфониювого катиона, который в дальнейшем атакуется образовавшимся на предыдущей стадии анионом  $[\text{AlCl}_3\text{AcO}]^-$  по атому серы. Последующее элиминирование  $\text{AlCl}_3$ , иодбензола и уксусного ангидрида приводит к образованию сульфоксида **10** [27].

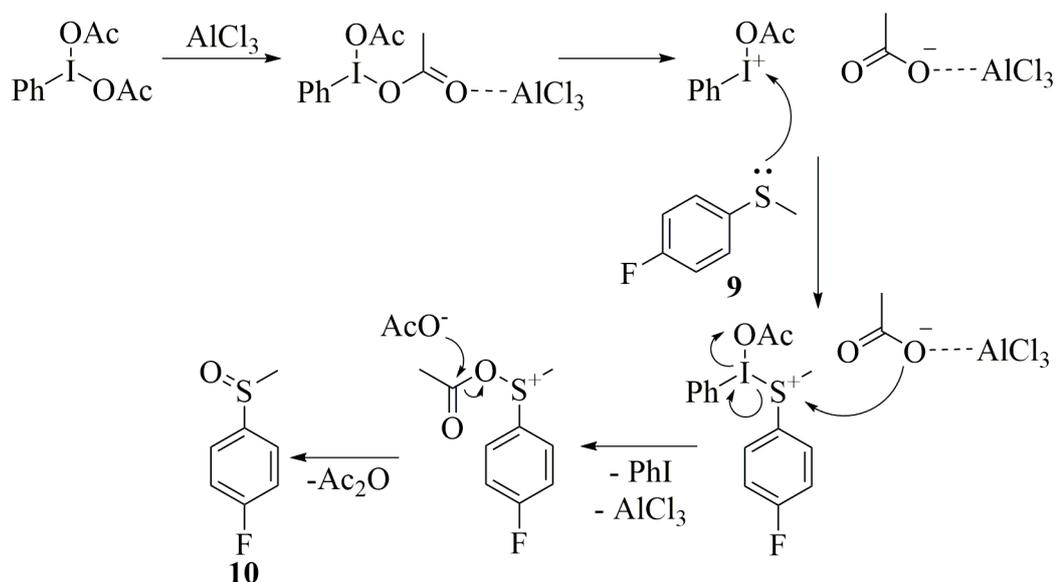


Схема 9. Вероятная схема взаимодействия сульфида **9** с  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  в присутствии  $\text{AlCl}_3$

Сульфоксид **10** может быть получен электрохимически из 4-фторбензолтиола в системе  $\text{DMCO} - \text{H}_2\text{O}_{2\text{водн}} - \text{FeCl}_2 - \text{NH}_4\text{ClO}_4$  [28] (Схема 10). Данная реакция была более подробно изучена на примере 4-метилбензолтиола, при этом в результате реакции были получены 1-метил-4-(метилсульфинил)бензол, метил(п-толил)сульфид и 1,2-ди-п-толилдисульфид. На этих данных можно предположить, что наряду с сульфоксидом **10** в реакции на Схеме 10 образуются сульфид **9** и 1,2-бис(4-фторфенил)дисульфид в небольших количествах.

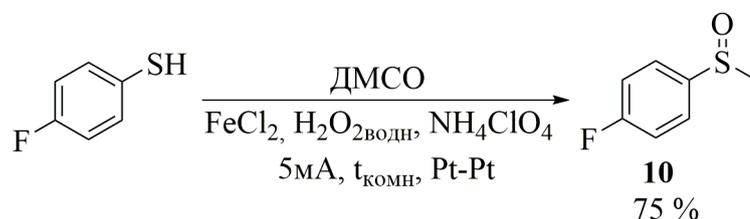


Схема 10. Взаимодействие 4-фторбензолтиола с  $\text{DMCO} - \text{H}_2\text{O}_{2\text{водн}} - \text{FeCl}_2$  в условиях электрохимического катализа

Возможная последовательность превращений выглядит следующим образом (Схема 11). В результате окислительного расщепления S-H связи тиола происходит образование тиильного радикала  $\text{ArS}^\cdot$ , способного комбинироваться в соответствующий дисульфид.  $\text{H}_2\text{O}_2$  под действием  $\text{Fe}^{2+}$  образует гидроксил-радикал. Последний также может образовываться в результате анодного окисления воды, однако данный процесс является незначительным, поскольку попытка электрохимического окисления тиола в  $\text{DMCO}_{\text{водн}}$  практически не сопровождалась образованием сульфоксида или сульфида. Радикал, образующийся при атаке молекулы  $\cdot\text{OH}$ -радикалом, расщепляется с образованием радикала  $\cdot\text{CH}_3$ . Комбинация последнего с  $\text{ArS}^\cdot$  даёт в результате сульфид, который в дальнейшем окисляется в сульфоксид.

Специальными экспериментами в отсутствие тока было показано, что данный процесс преимущественно происходит на аноде. На катоде происходит лишь восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$  [28].

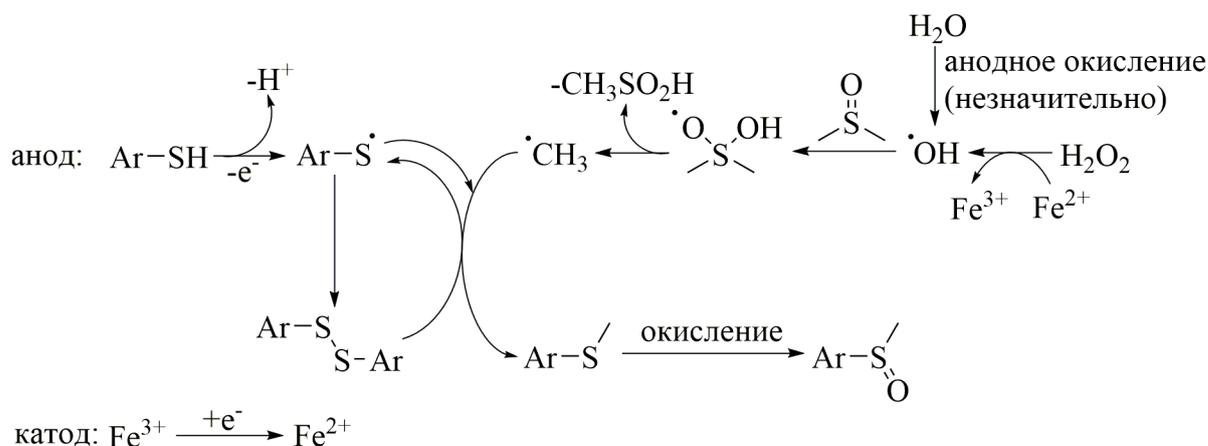


Схема 11. Вероятная схема взаимодействия сульфоксида **10** с ДМСО –  $\text{H}_2\text{O}_{2\text{водн}}$  –  $\text{FeCl}_2$  в условиях электрохимического катализа

Сульфоксид **10** образуется с практически количественным выходом в мягких условиях действием диацетата иодозобензола и воды в мольном соотношении 3:1 в присутствии корролов железа (III) (Схема 12). Добавление воды позволяет *in situ* генерировать более мощный окислитель – иодозобензол, однако при увеличении её количества по отношению к окислителю в реакционной смеси появляется сульфон [29]. В то же время фотохимическое окисление сульфида **9** кислородом в присутствии порфиринового катализатора  $\text{H}_2\text{TPP}@nano\text{Amb}$  также с практически количественным выходом даёт арены **10** (Схема 12). Катализатор был получен обработкой мезо-тетрафенилпорфирина ионообменной смолой Амберлист 15 с последующей частичной дезактивацией действием  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+\text{OH}^-$  [30].

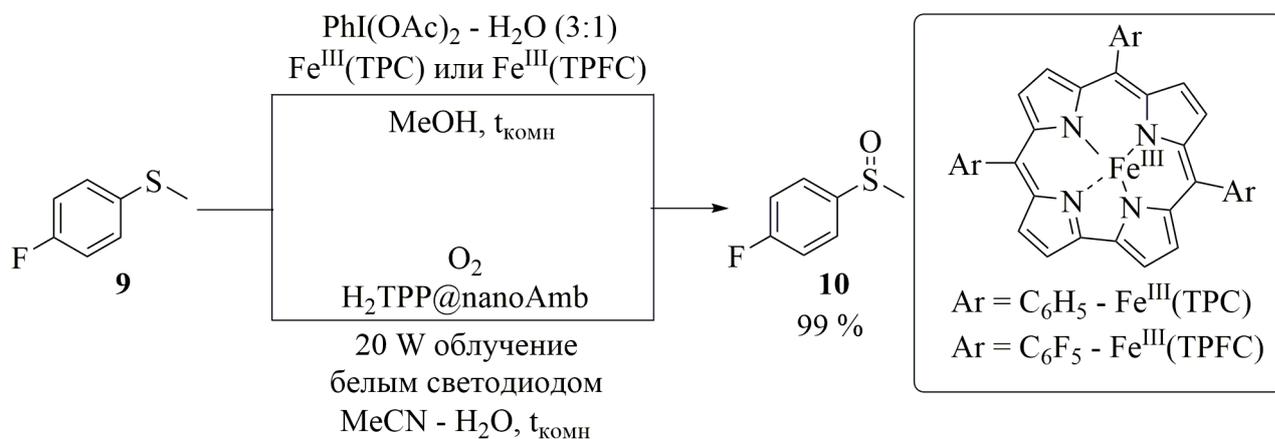


Схема 12. Получение сульфоксида **10**

Существуют подходы к получению чистых энантимеров соединения **10**. Так, реакция сульфида **9** с перекисью водорода в присутствии Mn-диоксазолдиаминового катализатора приводит к образованию соответствующего R-сульfoxида [31] (Схема 13).

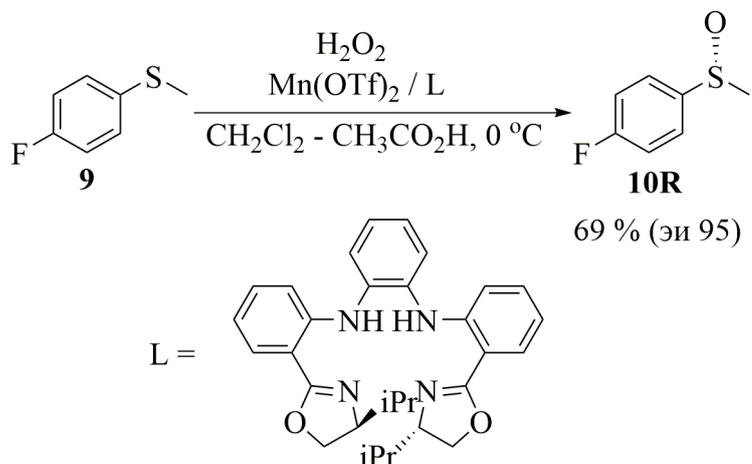


Схема 13. Получение сульfoxида **10R**

В то же время S-изомер был получен окислением сульфида **9** пероксидом кумола в присутствии Ti-БИНОЛ катализатора [32] (Схема 14), однако выход целевого продукта невысок.

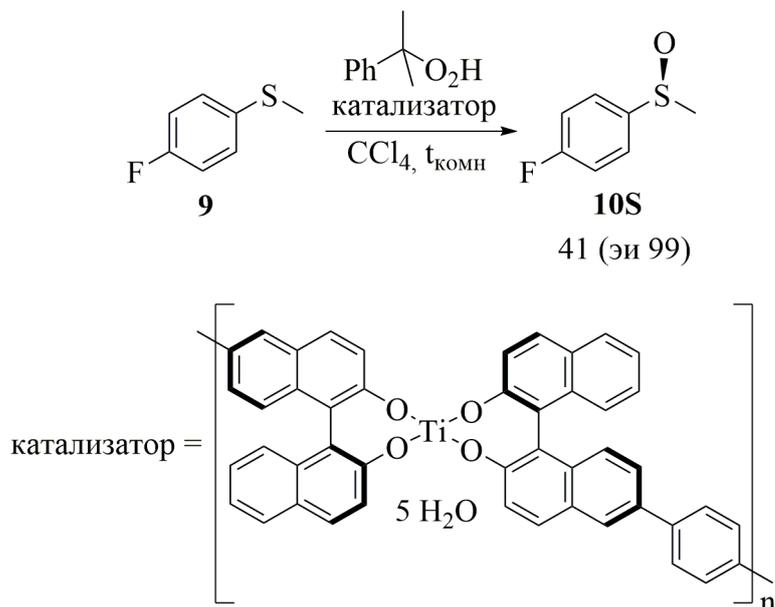


Схема 14. Получение сульfoxида **10S**

Рассмотрим методы получения изомерных метил(фторфенил)сульfoxидов. Метил(3-фторфенил)сульfoxид (**12**) был получен окислением метил(3-фторфенил)сульфида (**11**) при помощи mCPBA в водном хлористом метиле [33], пероксидом водорода в уксусной кислоте [34], фталоилового пероксида в хлористом метиле с практически количественным выходом [25] (Схема 15).

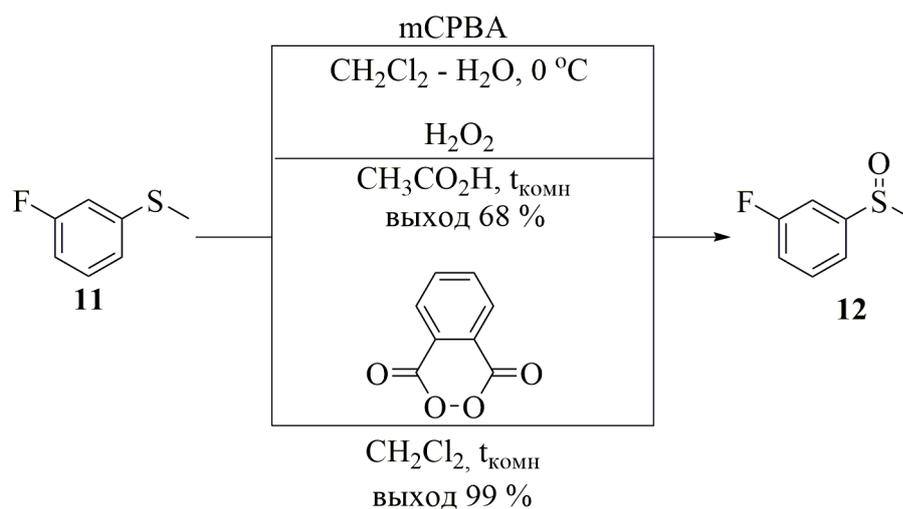


Схема 15. Получение сульфоксида **12**

Метил(2-фторфенил)сульфоксид (**14**) получен окислением метил(2-фторфенил)сульфида (**13**) mCPBA в ТГФ с хорошим выходом [35] (Схема 16). Более совершенным методом получения сульфоксида **14** является взаимодействие соответствующего сульфида с пероксидом водорода в уксусной кислоте [36] (Схема 16).

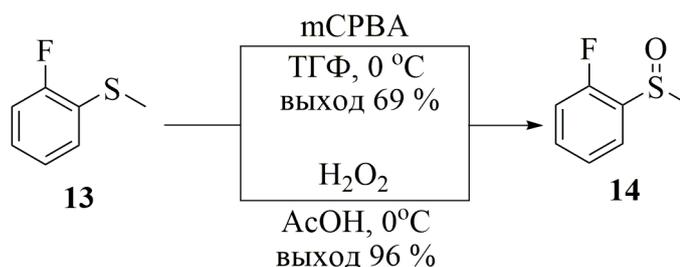


Схема 16. Получение сульфоксида **14** окислением сульфида **13**.

Данный сульфоксид можно получать и электрохимически реакцией 2-фторбензолтиола с ДМСО [28].

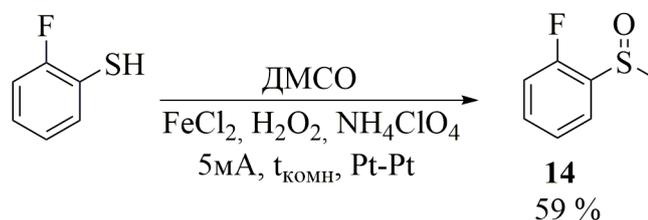


Схема 17. Взаимодействие 2-фторбензолтиола с ДМСО – H<sub>2</sub>O<sub>2водн</sub> – FeCl<sub>2</sub> в условиях электрохимического катализа

Взаимодействие (4-фторфенил)(этил)сульфида (**15**) с mCPBA с выходом 53% даёт (4-фторфенил)(этил)сульфоксид (**16**) [22] (Схема 18). При замене окислителя на тетраборат 1-(4-

диацетоксиидозобензил)-3-метилимидазолия ( $[\text{dibmim}]^+[\text{BF}_4]^-$ ) выход увеличивается почти в 2 раза [37] (Схема 18).

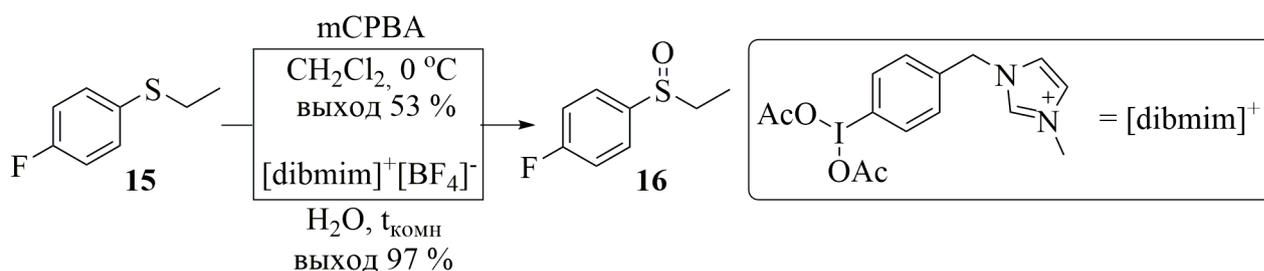


Схема 18. Получение сульфоксида **16**

При помощи  $[\text{dibmim}]^+[\text{BF}_4]^-$  из пропил(4-фторфенил)сульфида **17** был получен пропил(4-фторфенил)сульфоксид **18** [37] (Схема 19).

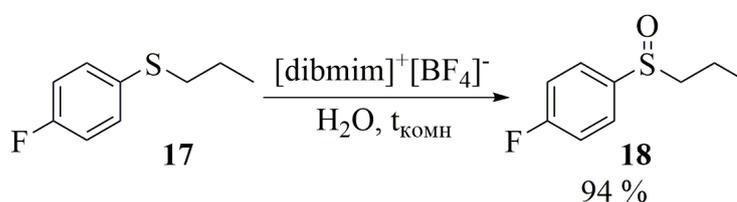


Схема 19. Получение сульфоксида **18**

Бутил(4-фторфенил)сульфоксид (**20**) образуется с количественным выходом при реакции бутил(4-фторфенил)сульфида (**19**) с mCPBA в хлористом метиле [38] (Схема 20).

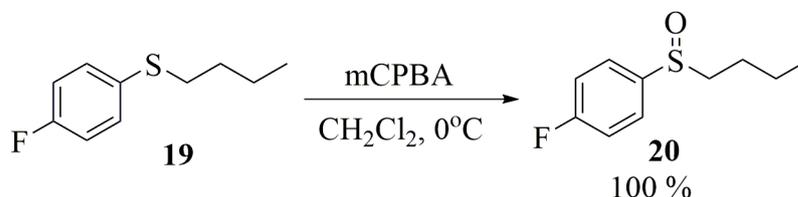


Схема 20. Получение сульфоксида **20**

Однако *трет*-бутил(4-фторфенил)сульфоксид (**22**) был получен действием бутиллития на 1-бром-4-фторбензол и последующим взаимодействием с *S*-(*трет*-бутил)-2-метилпропан-2-сульфинтиоатом (**21**) [39] (Схема 21).

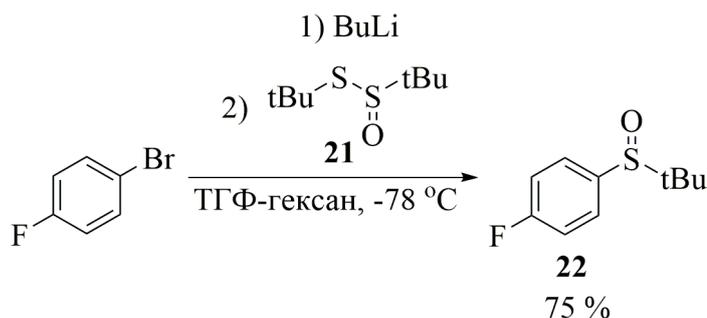


Схема 21. Получение сульфоксида **22**

В статье [40] показано, что электрофильным фторированием при помощи *N*-фторсульфонилимида (NFSI) или *N*-фтор-орто-бензолдисульфонилимида (NFOBS) (*tert*-бутил)фенилсульфоксида (**23**) был получен *tert*-бутил(2-фторфенил)сульфоксид (**24**), изомер соединения **22** (Схема 22).

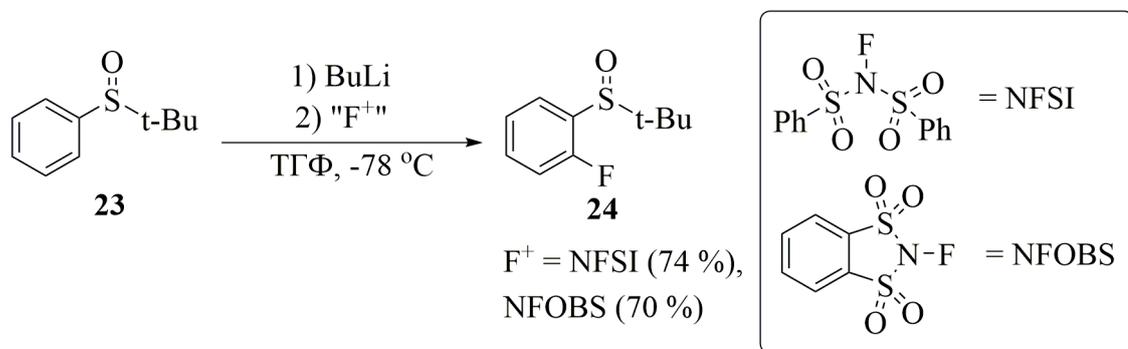


Схема 22. Получение сульфоксида **24**

Фенил[(4-фторфенил)метил]сульфоксид (**26**), содержащий атом фтора в бензильной компоненте, был получен при помощи реакции тио-Арбузова [41] из (метокси)(фенил)сульфида (**25**) и 4-фторбензилбромида (Схема 23).

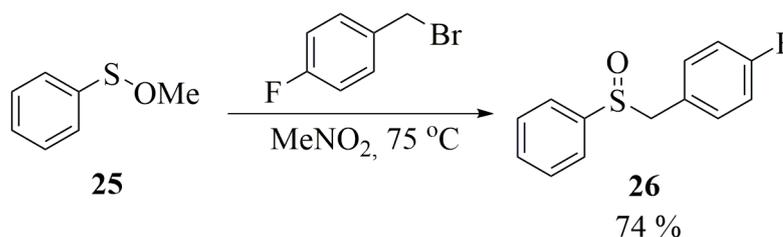


Схема 23. Получение сульфоксида **26**

Вероятная схема превращения включает в себя последовательные  $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакции. На первой стадии атом брома 4-фторбензилбромида замещается сульфидом **25** с образованием сульфониего катиона. Последующая атака бромид-аниона по метильной группе приводит к элиминированию бромметана, в результате чего образуется сульфоксид **26** (Схема 24).

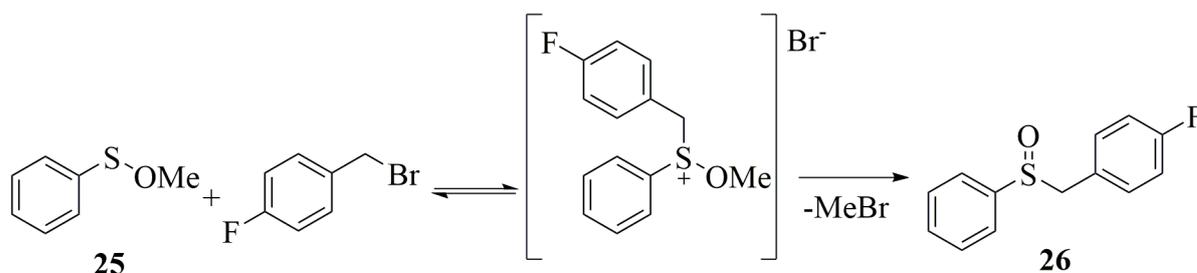


Схема 24. Вероятная схема получения сульфоксида **26**

### 1.1.2. Дифторированные алкиларилсульфоксиды

К настоящему времени известны алкиларилсульфоксиды, содержащие два атома фтора в алифатической части. Так, (дифторметил)(фенил)сульфоксид (**27**) был получен окислением (дифторметил)(фенил)сульфида (**28**) mCPBA [42] (Схема 25).

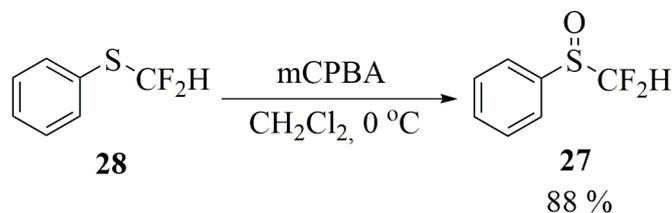


Схема 25. Получение сульфоксида **27**

В работе [21] представлены примеры получения различных (дифторметил)(фенил)сульфоксидов окислением соответствующих сульфидов пероксидом водорода в  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$  (Схема 26).

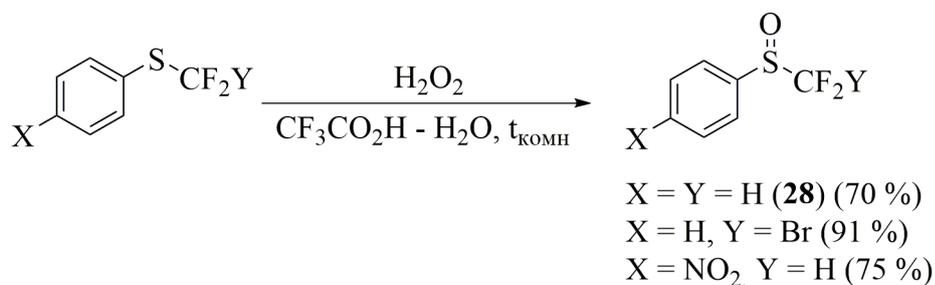


Схема 26. Получение (дифторметил)(фенил)сульфоксидов

Различные (2,2-дифторалкил)(фенил)сульфоксиды были получены согласно представленной ниже схеме [23] (Схема 27).

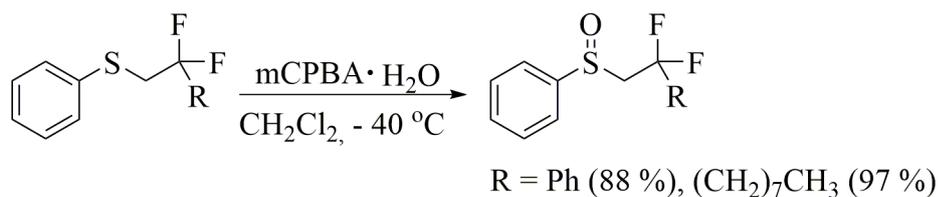


Схема 27. Получение (2,2-дифторалкил)(фенил)сульфоксидов

Набор [(2-гидрокси-1,1-дифторэтил)сульфанил]бензолов был превращён в соответствующие сульфоксиды действием mCPBA [43] (Схема 28).

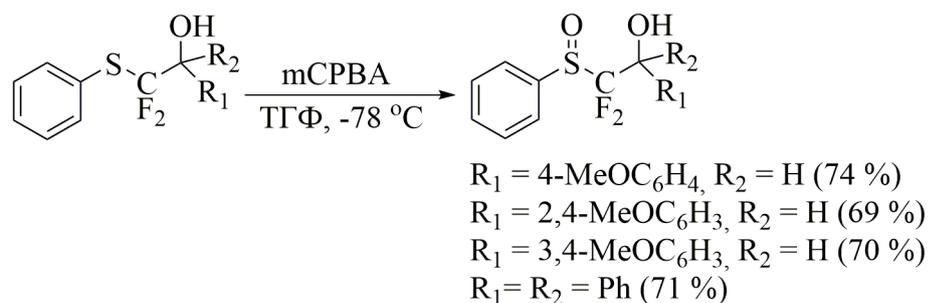


Схема 28. Получение [(2-гидрокси-1-дифторэтил)сульфинил]бензолов

Приведенными выше примерами исчерпываются сведения о методах синтеза алкиларил-сульфоксидов, содержащих два атома фтора в алифатической части молекулы

Реакция (4-фторфенил)(2-фторэтил)сульфида (**29**) с mCPBA даёт (4-фторфенил)(2-фторэтил)сульфоксид (**30**) [22] (Схема 29).

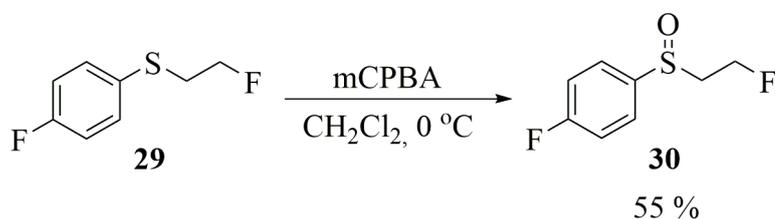


Схема 29. Получение сульфоксида **30**

К настоящему времени известны некоторые представители алкил(дифторарил)сульфоксидов. Так, в патенте [44], представлен метод окисления (3,4-дифторфенил)(метил)сульфида (**31**) при помощи mCPBA, что приводит к образованию (1,2-дифторфенил)(метил)сульфоксида (**32**) с высоким выходом (Схема 30).

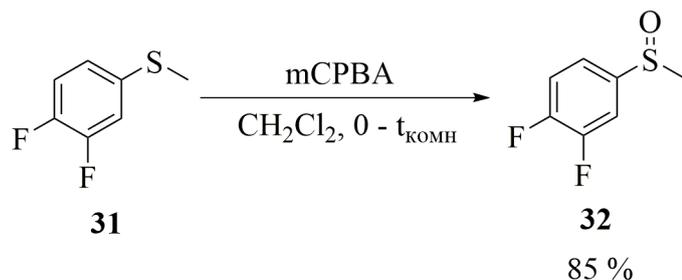


Схема 30. Получение сульфоксида **32**

В аналогичных условиях из (2,6-дифторфенил)(метил)сульфида (**33**) был получен (2,6-дифторфенил)(метил)сульфоксид (**34**) [35] (Схема 31).

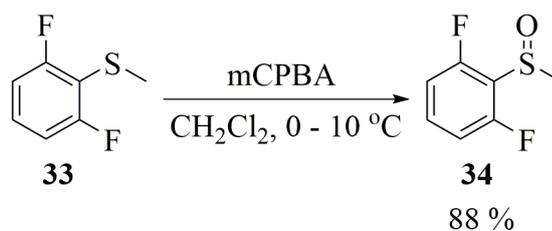


Схема 31. Получение сульфоксида **34**

Взаимодействие (2,4-дифторфенил)(этил)сульфида **35** с перекисью водорода в уксусной кислоте даёт (2,4-дифторфенил)(этил)сульфоксид **36** [45] (Схема 32).

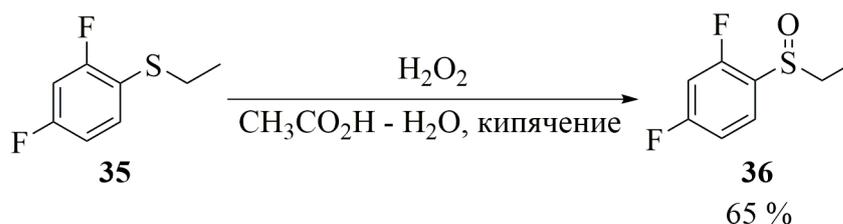


Схема 32. Получение сульфоксида **36**

### 1.1.3. Алкиларилсульфоксиды, содержащие три атома фтора

В литературе описано достаточно большое количество примеров сульфоксидов, имеющих в своем составе три атома фтора. Однако практически во всех таких соединениях эти атомы находятся в алифатической части молекулы в виде трифторметильной группы.

Взаимодействием бензолсульфинилхлорида (**37**) с триметилсилилтрифторметаном (TMSCF<sub>3</sub>) и дифторотриметилсиликатом трис(диметиламино)сульфония (TASF) с невысоким выходом был получен (трифторметил)(фенил)сульфоксид (**38**) [46] (Схема 33). TASF используется в реакции как источник фторид-аниона. Данный метод был распространён на ряд 4-замещённых производных арена **37**, при этом все примеры характеризуются схожим выходом [46] (Схема 33).

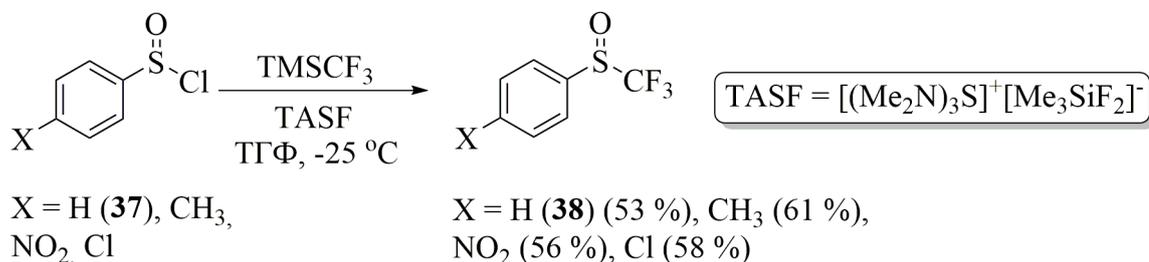


Схема 33. Взаимодействие аренсульфинилхлоридов с TMSCF<sub>3</sub> и TASF

Похожим образом протекает реакция метилбензолсульфината (**39**) с триметилсилилтрифторметаном (TMSCF<sub>3</sub>) в присутствии CsF, в результате чего был получен

сульфоксид **38** [47] (Схема 34). Стоит отметить, что выход в данной реакции существенно выше, чем в предыдущем примере.

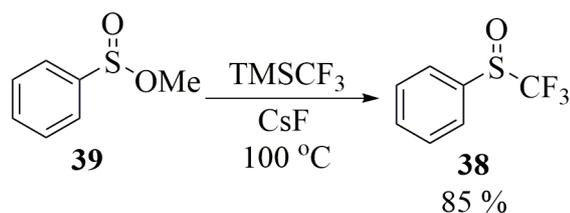


Схема 34. Взаимодействие арена **39** с  $\text{TMSCF}_3$  и  $\text{CsF}$

Рассмотрим методы окисления трифторметилсульфанильных производных. В [48] показана возможность использования широкодоступного нитрат-аниона для получения сульфоксида **38** из (трифторметил)(фенил)сульфида (**40**). Данная реакция проводится в присутствии  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  ( $\text{Mo(VI)}$ ), который в ходе процесса превращается в  $\text{MoOCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  ( $\text{Mo(IV)}$ ). Стоит отметить невысокий выход целевого продукта в данном превращении, который можно увеличить более чем в два раза при добавлении  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (Схема 35).

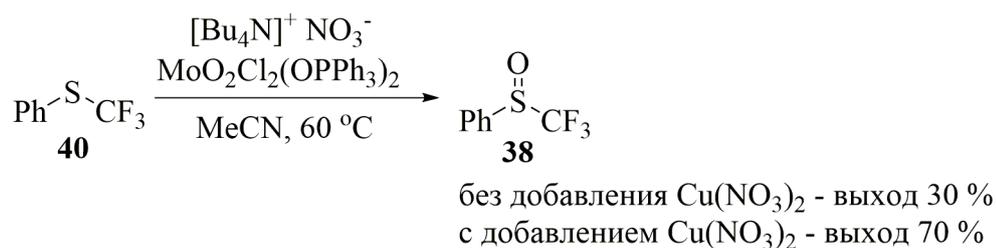


Схема 35. Взаимодействие сульфида **40** с  $[\text{Bu}_4\text{N}]^+\text{NO}_3^-$  и  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$

Вероятную последовательность протекания реакций можно представить следующим образом (Схема 36). Комплекс  $\text{Mo(VI)}$  окисляет сульфид в сульфоксид, при этом превращаясь в  $\text{Mo(IV)}$ . Возможна и обратная реакция, однако координация  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с  $\text{Mo(IV)}$  создаёт затруднения для координации сульфоксида с комплексом. Однако  $\text{Mo(IV)}$  даже в дезактивированном состоянии превращается в  $\text{Mo(VI)}$  под действием нитрат-аниона, который соответственно превращается в нитрит [48].

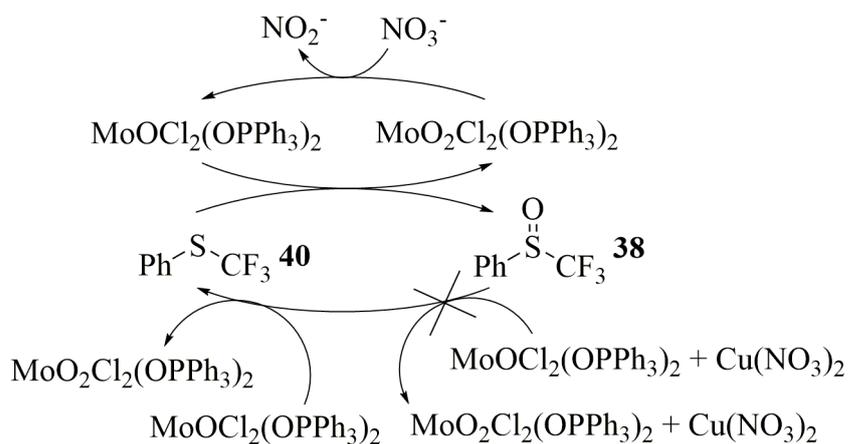


Схема 36. Вероятная схема взаимодействия сульфида **40** с  $[\text{Bu}_4\text{N}]^+\text{NO}_3^-$  и  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$

При этом окислением сульфида **40** действием mCPBA удалось получить сульфоксид **38** с высоким выходом [49] (Схема 37).

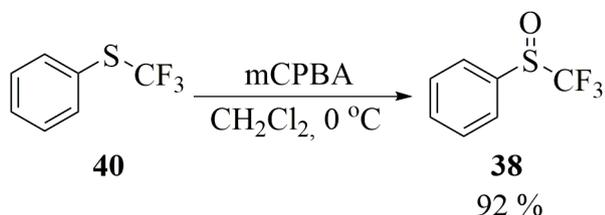


Схема 37. Взаимодействие арена **40** с mCPBA

Для получения сульфоксида **38**, а также арил(трифторметил) сульфоксидов можно использовать также  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$  [21] (Схема 38).

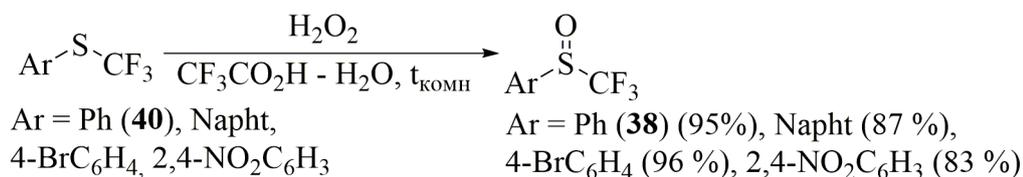


Схема 38. Взаимодействие (трифторметил)арилсульфидов с  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$

Сульфид **40**, а также ряд его 4-замещенных производных окисляется трихлоризоциануровой кислотой в тетрафторборате 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[\text{bmim}]^+[\text{BF}_4]^-$ ) с образованием соответствующих сульфоксидов (Схема 39). Стоит отметить, что в случае сульфидов, содержащих в 4 положении сильнодонорные гидроксид- или аминогруппы сульфоксиды не были получены [50].

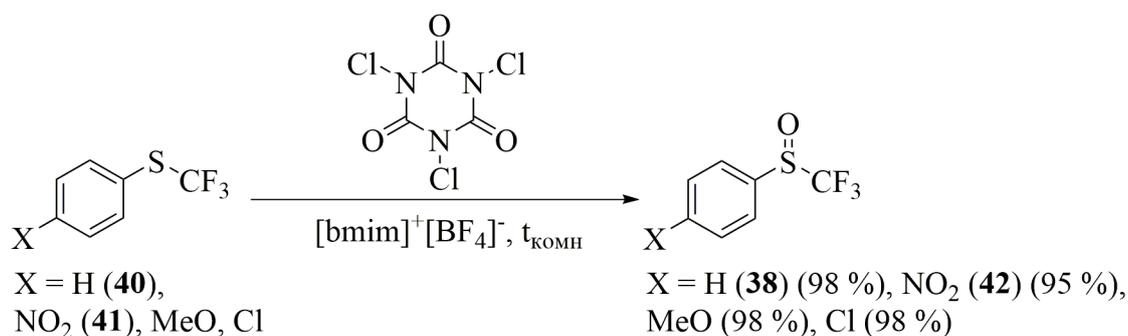


Схема 39. Взаимодействие арил(трифторметил)сульфидов с трихлоризоциануровой кислотой в  $[\text{bmim}]^+[\text{BF}_4]^-$

Сульфоксид **38**, а также ряд других арил(трифторметил)сульфоксидов могут быть получены фторированием арил(трифторметил)сульфидов при помощи  $\text{XeF}_2$  с образованием промежуточных арил(дифтор)(трифторметил)- $\lambda^4$ -сульфидов, гидролизующихся под действием влаги [51] (Схема 40). Хлорирование данного набора арил(трифторметил)сульфидов в присутствии  $\text{SbCl}_5$  в соляной кислоте также приводит к образованию тех же арил(трифторметил)сульфоксидов. По мнению авторов, промежуточными соединениями в данной реакции являются гексахлорстильбаты арил(трифторметил)хлорсульфония [52] (Схема 40).

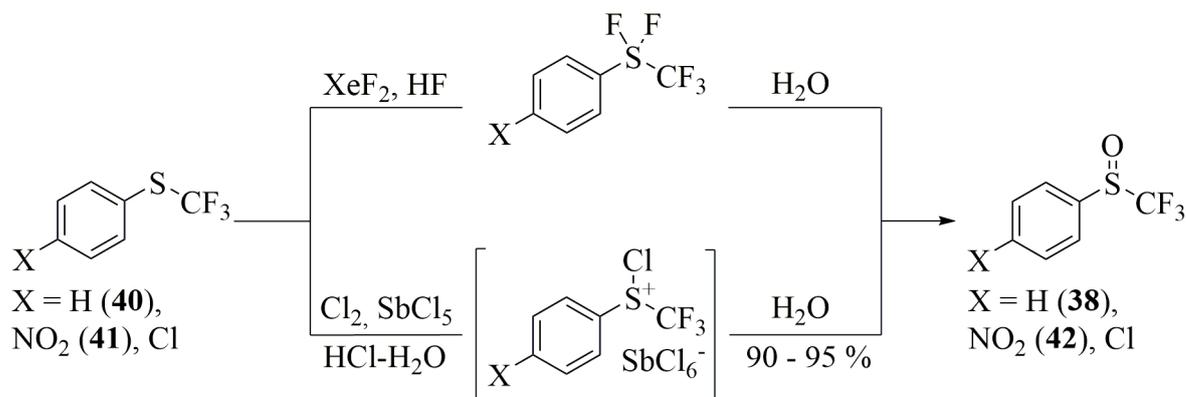


Схема 40. Получение арил(трифторметил)сульфоксидов при помощи галогенсодержащих реагентов

При помощи трифторметансульфинат-анионов в системе  $\text{TfOH} - \text{Tf}_2\text{O}$  замещённые бензолы были превращены в соответствующие смеси *орто*- и *пара*-замещённых сульфоксидов с преобладанием последних [53] (Схема 41).

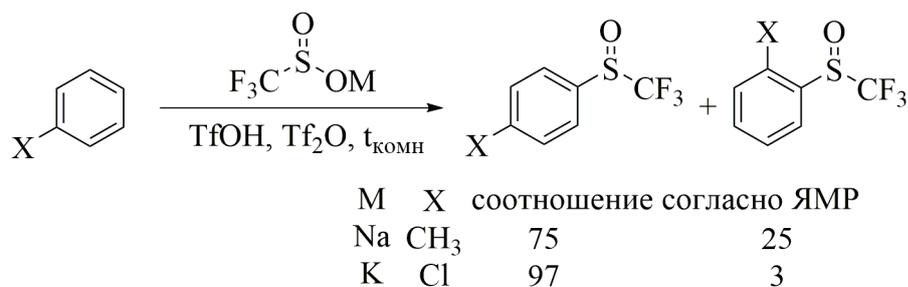


Схема 41. Взаимодействие аренов с трифторметансульфинат-анионом в TfOH – Tf<sub>2</sub>O

В то же время в реакциях 1,3-дигалогензамещённых аренов с CF<sub>3</sub>S(O)ONa в TfOH – Tf<sub>2</sub>O наблюдалось введение трифторметилсульфинильной группы в положение 4 [53] (Схема 42).

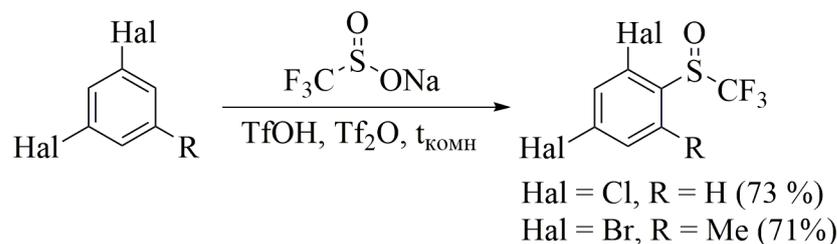


Схема 42. Взаимодействие дигалогензамещённых аренов с CF<sub>3</sub>S(O)ONa в TfOH – Tf<sub>2</sub>O

При помощи азотной кислоты (4-нитрофенил)(трифторметил)сульфид (**41**) был превращён в (4-нитрофенил)(трифторметил)сульфоксид (**42**) [54] (Схема 43).



Схема 43. Получение сульфоксида **42**

Механизм окисления сульфидов при помощи азотной кислоты представлен в статье Ола [55], включающий атаку катиона нитрония, генерируемого из HNO<sub>3</sub>, по атому серы с образованием катиона S-нитросульфония, последующей перегруппировкой последнего в S-нитритосульфониевый катион, который в свою очередь раскрывается в сульфоксид (Схема 44).

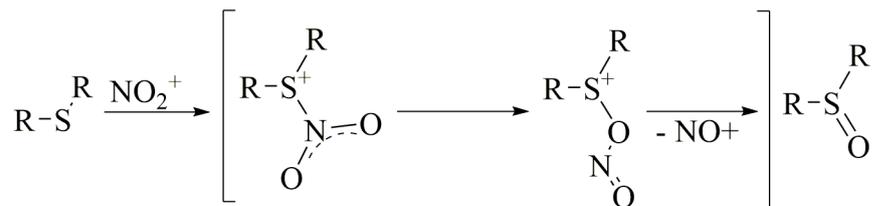


Схема 44. Механизм взаимодействия сульфидов с HNO<sub>3</sub>

Известно, что в реакции сульфидов с азотной кислотой не фиксируется образование сульфона [55]. Этот факт объясняется большой величиной положительного заряда на атоме серы в сульфоксиде, что препятствует атаке катиона нитрония.

Некоторые (трифторметилсульфинил)диарилы с высоким выходом были получены из соответствующих сульфидов при помощи mCPBA (Схема 45). Однако в случае обладающего донорной феноксигруппой (трифторметил)(2-феноксифенил)сульфида (43) выход (трифторметил)(2-феноксифенил)сульфоксида (44) оказался лишь 52 % [56] (Схема 45).

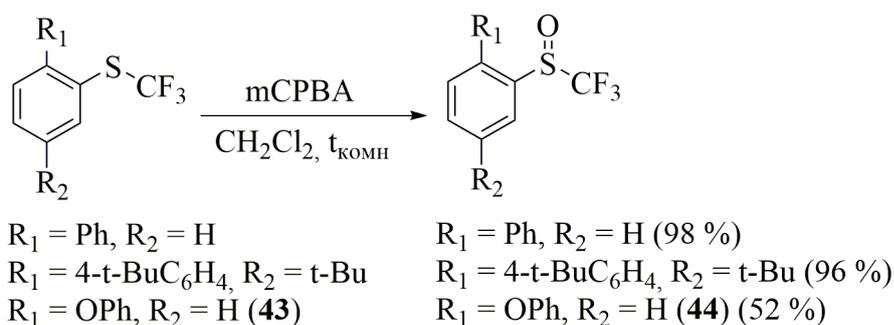


Схема 45. Получение (трифторметилсульфинил)диариллов и сульфоксида 44

Для получения сульфиниларенов можно использовать перегруппировку тиа-Фриса. В статье Чена [57] под действием  $\text{AlCl}_3$  фенил(трифторметан)сульфинат (45) превращается в смесь 2-[(трифторметил)сульфинил]фенола (46) и 4-[(трифторметил)сульфинил]фенола (47) с практически одинаковыми выходами (Схема 46). В случае 3-замещённых арил(трифторметан)сульфинатов наблюдалось схожее протекание реакции, при этом м-толил(трифторметан)сульфинат (48) в основном даёт 3-метил-2-[(трифторметил)сульфинил]фенол (49) наряду с небольшим количеством 3-метил-4-[(трифторметил)сульфинил]фенола (50) (Схема 46). В то же время [1,1'-бифенил]-3-ил трифторметансульфинат (51) даёт примерно в одинаковом соотношении 2-[(трифторметил)сульфинил]-[1,1'-бифенил]-3-ол (52) и 6-[(трифторметил)сульфинил]-[1,1'-бифенил]-3-ол (53) (Схема 46).

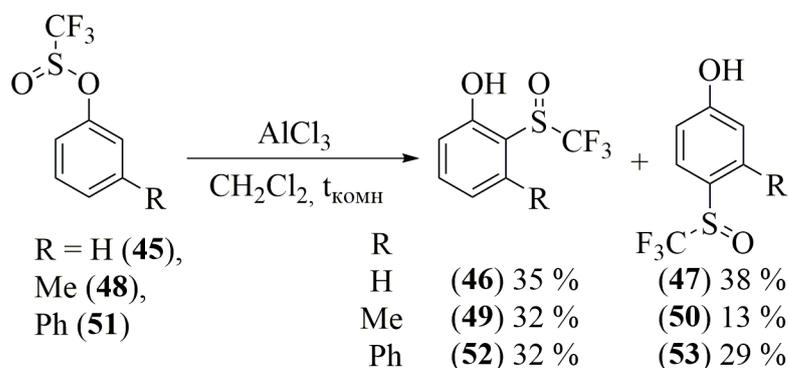


Схема 46. Поведение сульфинатов 45, 48 и 51 в реакции тиа-Фриса

4-замещённые арил(трифторметан)сульфинаты в такой реакции дают 2-[(трифторметил)сульфинил]фенолы [57] (Схема 47).

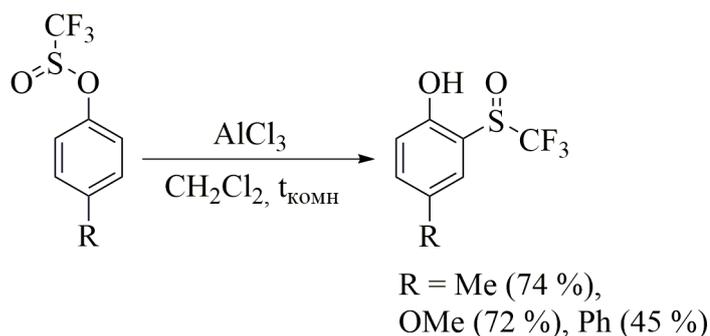


Схема 47. Поведение 4-замещённых арил(трифторметан)сульфинатов в реакции тиа-Фриса

Вероятную схему данной реакции можно представить следующим образом на примере соединения **45** [57]. Взаимодействие сульфината **45** с  $\text{AlCl}_3$  приводит к образованию структур **I** и **II**. Последняя координируется с сульфинатом **45**, что приводит к структуре **III**. Отщепление трифторметилсульфинильного катиона с его последующей атакой по наиболее близлежащему положению ароматического кольца приводит в конечном итоге к *орто*-продукту **46**. В качестве альтернативы сульфинильный катион может отрывать анион хлора от атома алюминия, в результате чего получаются структуры **V** и **I**. Последний под действием  $\text{AlCl}_3$  генерирует комплекс, который атакует ароматическое кольцо по *пара*-положению с образованием катиона **VI**. Распад последнего приводит к *пара*-продукту **47** (Схема 48).

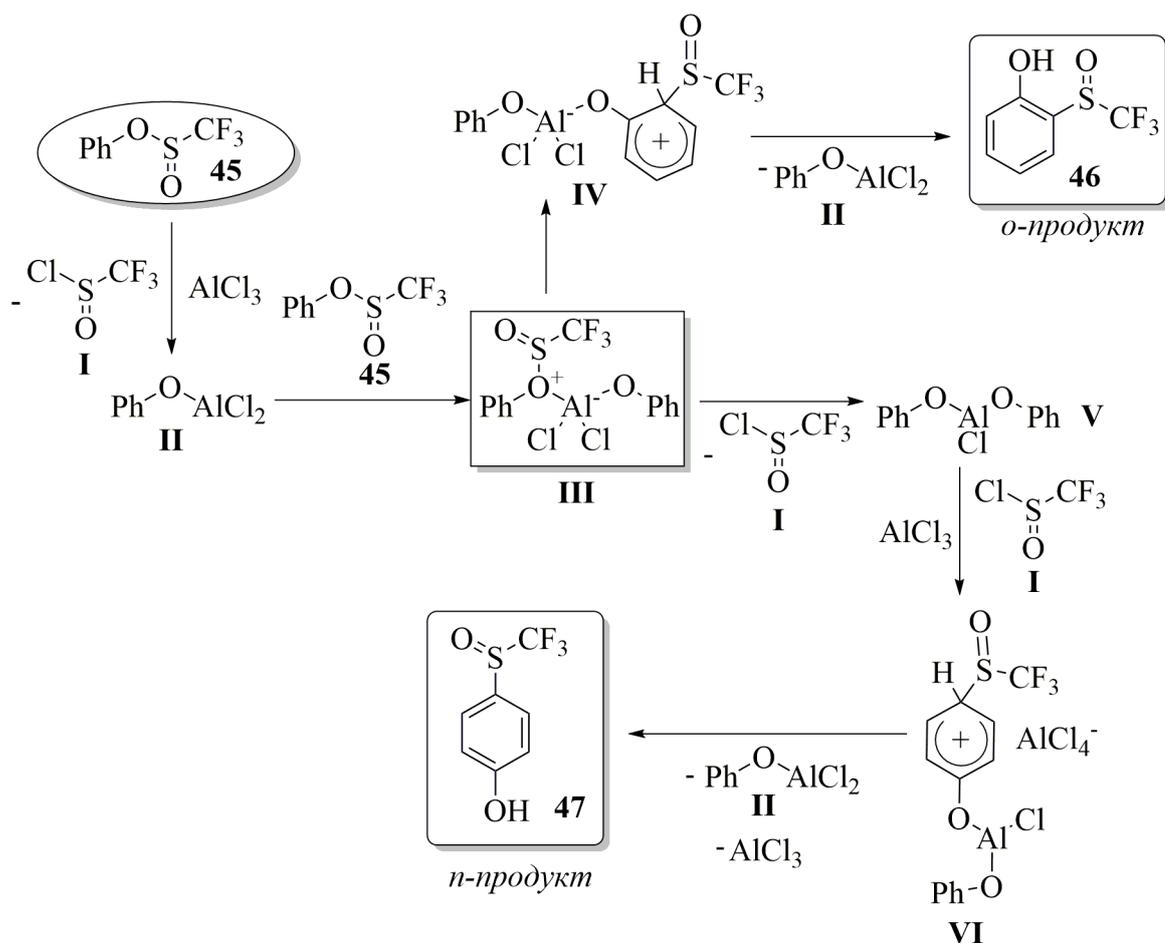


Схема 48. Вероятная схема превращений сульфината **45** в условиях реакции тиа-Фриса

При взаимодействии (2,2,2-трифторэтил)фенилсульфида (**54**) с мCPBA образуется (2,2,2-трифторэтил)(фенил)сульфоксид (**55**) [58] (Схема 49).

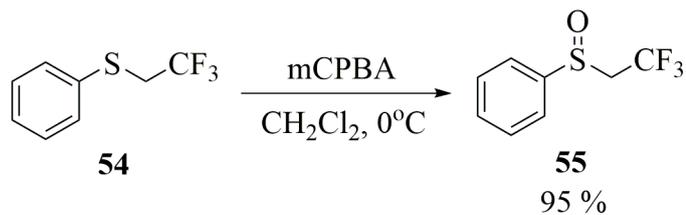


Схема 49. Получение сульфоксида **55**

Триформетилпроизводные бензилбромида были вовлечены в реакцию тиа-Арбузова с сульфидом **25** [41]. При этом получают соответствующие бензил(фенил)сульфоксиды (Схема 50).

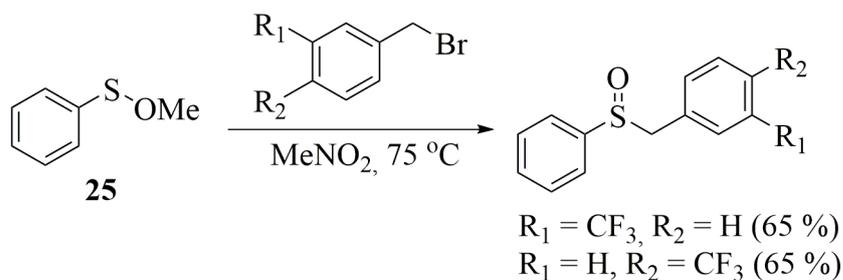


Схема 50. Взаимодействие трифторметилпроизводных бензилбромида с сульфидом **25**

Электрохимическая реакция 4-(трифторметил)бензолтиола (**56**) с ДМСО и  $H_2O_2$  в присутствии  $FeCl_2$  даёт с невысоким выходом метил[4-(трифторметил)фенил]сульфоксид (**57**) [28] (Схема 51).

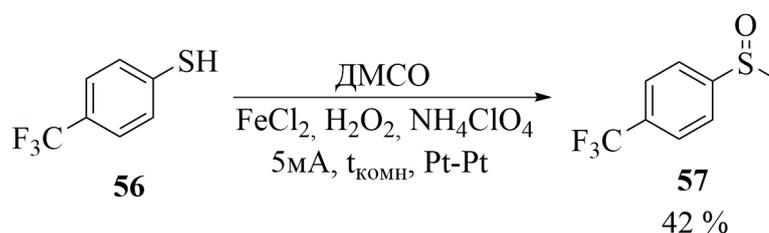


Схема 51. Получение сульфоксида **57**

#### 1.1.4. Алкиларилсульфоксиды с 4 атомами фтора

Литературные данные о сульфоксидах, содержащих 4 атома фтора представлены единичными примерами и сводятся к арил(трифторметил)сульфоксидам. Так, взаимодействие фторбензола (**58**) с трифторметансульфинатом калия в  $TfOH-Tf_2O$  приводит к образованию смеси, преимущественно состоящей из (трифторметил)(4-фторфенил)сульфоксида (**59**), наряду с небольшой примесью (трифторметил)(2-фторфенил)сульфоксида (**60**) (Схема 52) [53].

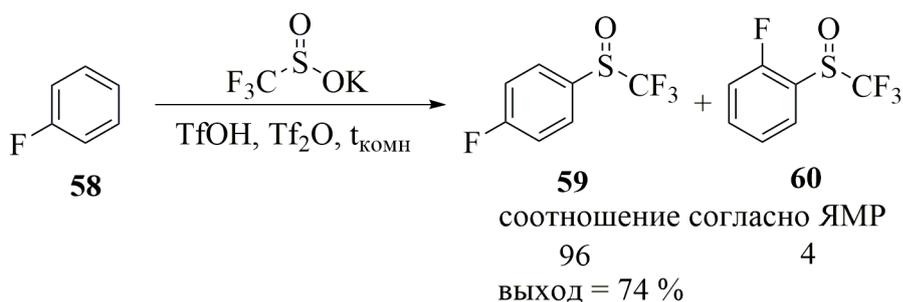


Схема 52. Взаимодействие арена **58** с  $CF_3S(O)OK$  в  $TfOH-Tf_2O$

Сульфоксиды **59** и **60** могут быть получены отдельно с практически количественными выходами действием  $H_2O_2$  в среде  $CF_3CO_2H - H_2O$  на соответствующие сульфиды [21] (Схема 53).

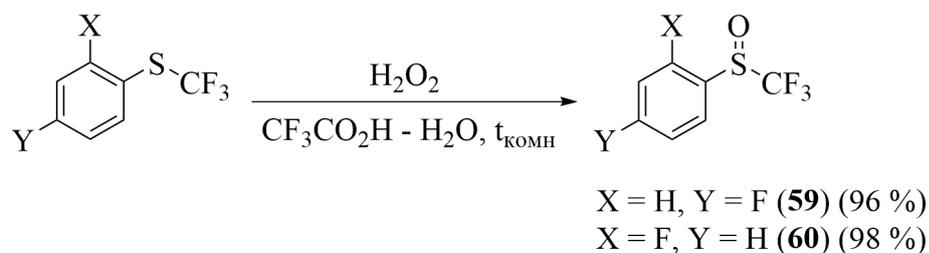


Схема 53. Получение сульфоксидов **59** и **60**

Перегруппировка тиа-Фриса в случае 4-фторфенилтрифторметансульфината (**61**) даёт 2-[(трифторметил)сульфинил]-4-фторфенол (**62**) [57] (Схема 54).

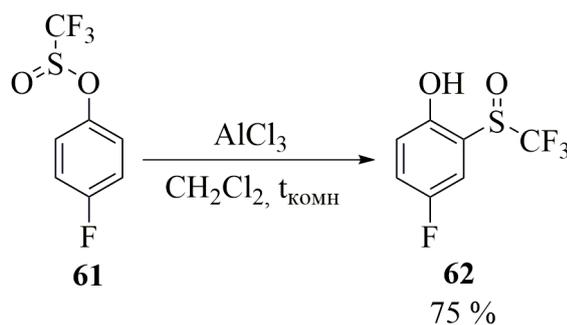


Схема 54. Получение фенола **62**

### 1.1.5. Пентафторсодержащие алкиларилсульфоксиды

Сведения о сульфоксидах, содержащих 5 атомов фтора сводятся, в основном, к пентафторфенильным производным. В работе [41] реакцией сульфида **25** с 1-(бромметил)-2,3,4,5,6-пентафторбензолом (**63**) был получен (метил)[(2,3,4,5,6-пентафторфенил)метил]сульфоксид (**64**) (Схема 55).

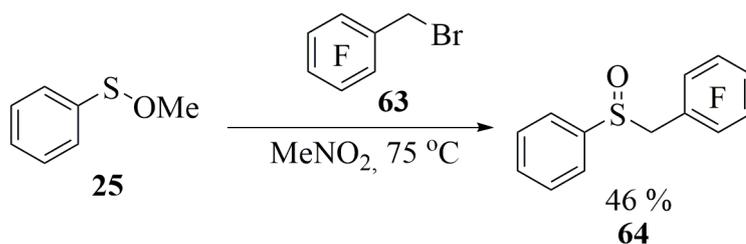


Схема 55. Получение сульфоксида **64**

Соединение **64** было получено с высоким выходом в виде практически чистого R-изомера в реакции [(перфторфенил)метил](фенил)сульфида (**65**) с *tert*-бутилпероксидом в присутствии Ti(O-*i*Pr)<sub>4</sub> и *S,S*-гидробензоина [59] (Схема 56).

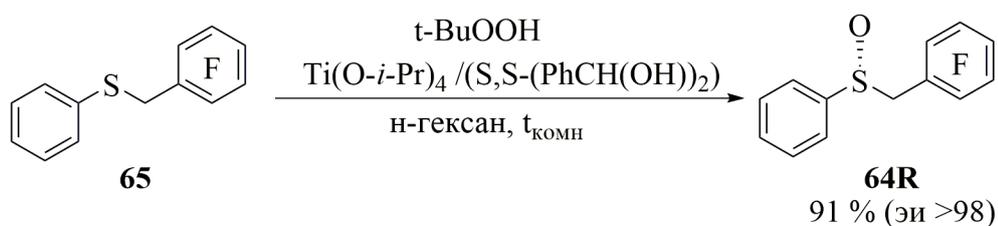


Схема 56. Получение сульфоксида **64R**

Взаимодействие (R)-N-[(1R,2S)-1-гидрокси-1-фенилпроп-2-ил]-N-метилметансульфиниламида (**66**) с  $\text{AlCl}_3$  с последующим добавлением пентафторфениллития привело к образованию с незначительным выходом смеси метансульфинилпентафторбензолов **67**, в которой основным являлся S-изомер (Схема 57). Стоит отметить, что при замене соли алюминия, либо использовании другого металлперфторорганического реагента, либо использовании  $\text{R}_F\text{S(O)}$ -производных эфедрина реакция не идёт, однако в исключительно водородном ряду превращения практически полностью протекают с образованием S-изомеров [60].

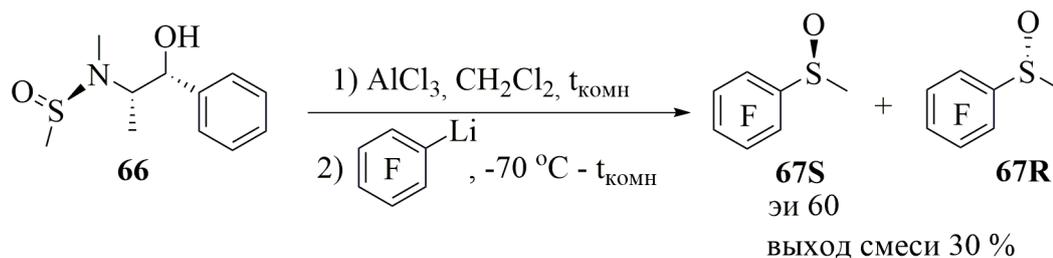


Схема 57. Взаимодействие сульфиниламида **67** с  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$

С большим энантиомерным избытком **67S** протекает окисление метил(пентафторфенил)сульфида (**68**) иодозобензолом в присутствии Fe-порфирина-основного катализатора [61] (Схема 58).

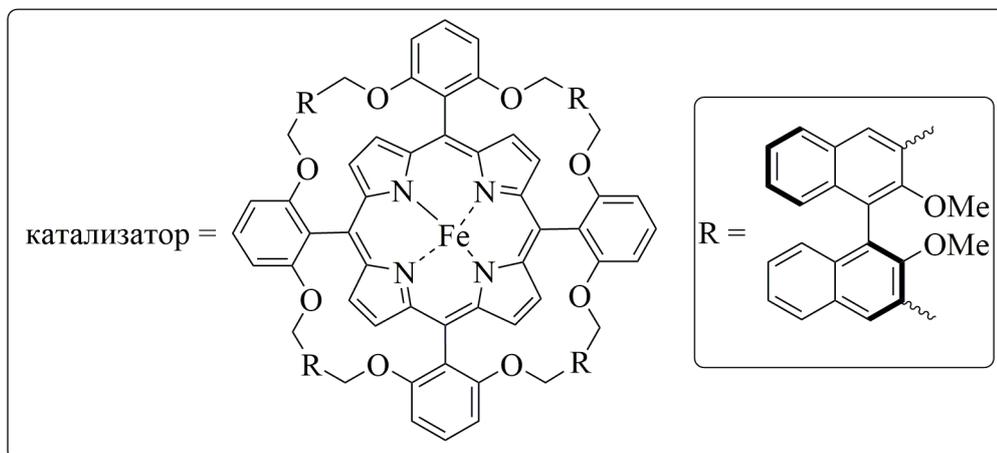
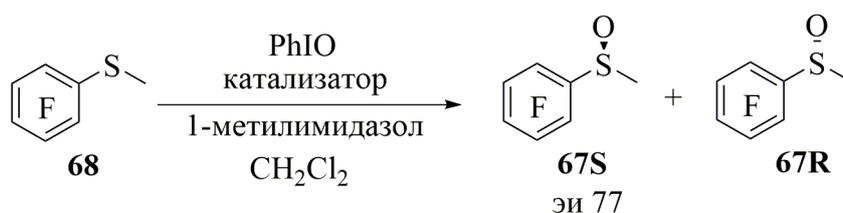


Схема 58. Взаимодействие сульфида **68** с PhIO в присутствии Fe-порфирина-основного катализатора

Реакцией 1,3-дифторбензола (**69**) с  $\text{CF}_3\text{S(O)ONa}$  в системе TfOH –  $\text{Tf}_2\text{O}$  был получен (2,4-дифторфенил)(трифторметил)сульфоксид (**70**) [53] (Схема 59).

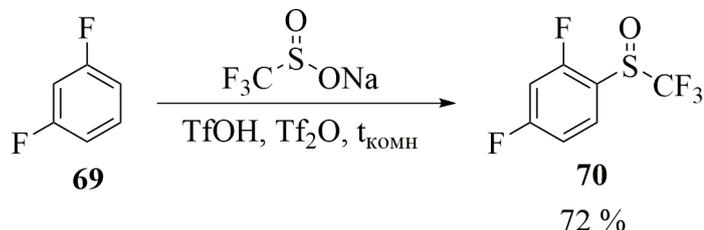


Схема 59. Получение сульфоксида **70**

### 1.1.6. Алкиларилсульфоксиды, содержащие 6 и более атомов фтора

В статье [12] была изучена возможность получения (дифторметил)(перфторфенил)сульфоксидов. Было показано, что взаимодействие (дифторметил)(перфторфенил)сульфида (**71**) с  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{AcOH}$  даёт в основном (дифторметил)(перфторфенил)сульфон (**72**) и лишь небольшое количество (дифторметил)(перфторфенил)сульфоксида (**73**) [12] (Схема 60).

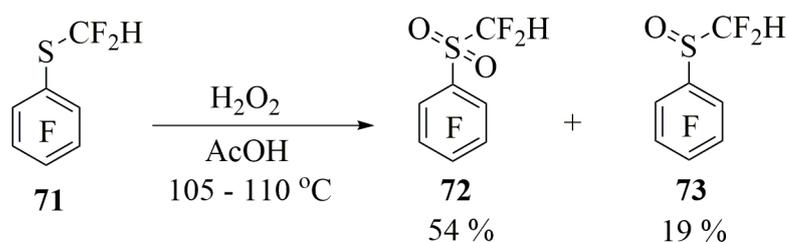


Схема 60. Взаимодействие сульфида **71** с  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{AcOH}$

В то же время реакция сульфида **71** со 100 % азотной кислотой даёт исключительно сульфоксид **73** (Схема 61). Также стоит отметить, что под действием  $\text{HNO}_3$  (дифторметил)(2,3,5,6-тетрафторфенил)сульфид (**74**) превращается в (дифторметил)(2,3,5,6-тетрафторфенил)сульфоксид (**75**) [12]. (Схема 61)

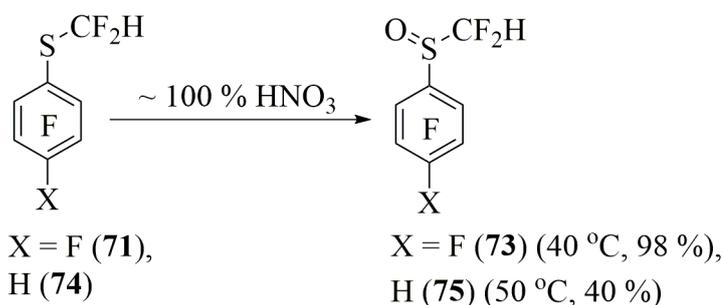


Схема 61. Получение сульфоксидов **73** и **75**

Взаимодействие [(перфторфенил)метил](2-фторфенил)сульфида (**76**) с *tert*-бутилгидропероксидом в присутствии  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4$  и *S,S*-гидробензоина приводит с высоким выходом и энантиомерным избытком к *R*-[(перфторфенил)метил](2-фторфенил)сульфоксиду (**77R**) (Схема 62). В то же время реакция (перфторфенил)[(перфторфенил)метил]сульфида (**78**) даёт целевой [(перфторфенил)метил](перфторфенил)сульфоксид (**79**) с низким выходом и невысоким избытком *R*-изомера (Схема 62). Результат данных превращений объясняется возможностью  $\text{SH}\cdots\pi$  взаимодействия между водородными ароматическими кольцами гидробензоина и сульфида, что не может реализоваться в случае соединения **79** [59].

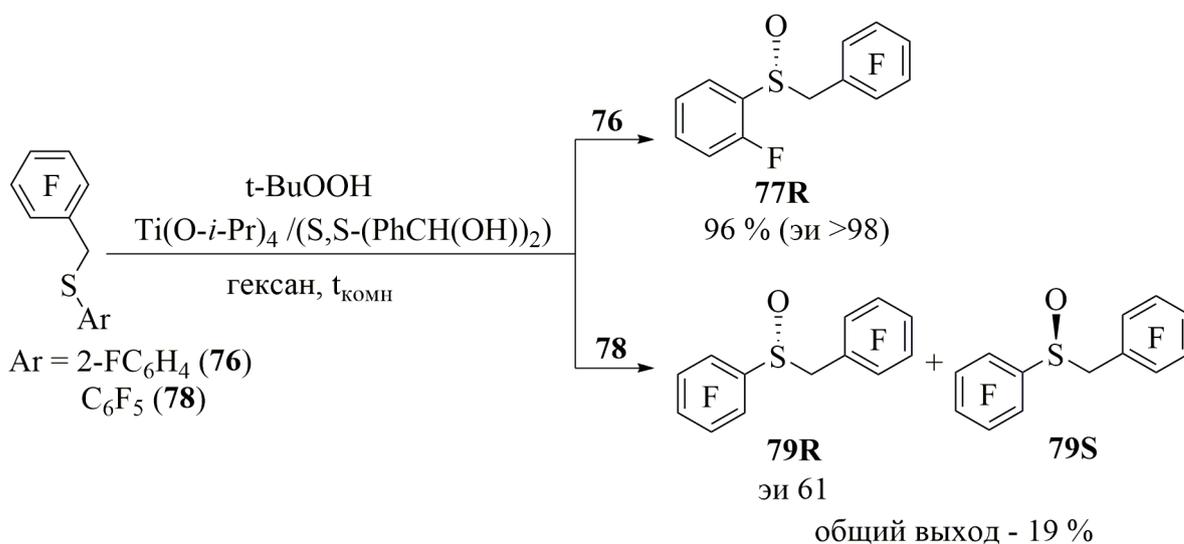


Схема 62. Взаимодействие сульфидов **76** и **78** с  $t\text{-BuOOH}$ ,  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$  и  $S,S$ -гидробензоином

Взаимодействие (трифторметокси)бензола (**80**) с трифторметилсульфинатом натрия в  $\text{TfOH-Tf}_2\text{O}$  приводит к (трифторметил){[4-(трифторметил)окси]фенил}сульфоксиду (**81**) [53] (Схема 63).

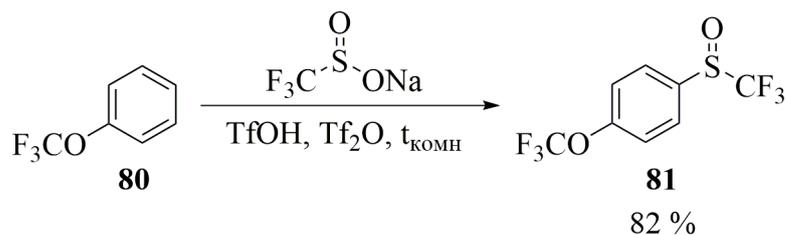


Схема 63. Получение сульфоксида **81**

Реакция [1,1'-бифенил]-2-(перфтороктил)сульфида (**82**) с количественным выходом приводит к 2-[(перфтороктил)сульфинил]-1,1'-бифенилу (**83**) [56] (Схема 64).

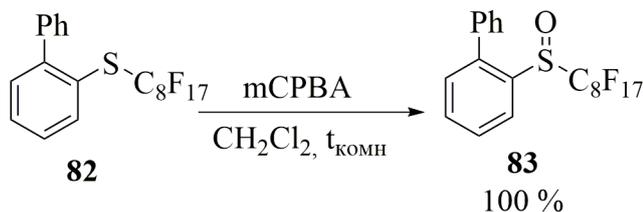


Схема 64. Получение сульфоксида **83**

## 1.2. Химические свойства фторсодержащих алкиларилсульфоксидов

### 1.2.1. Взаимодействие фторсодержащих алкиларилсульфоксидов с нуклеофилами

Наличие атомов фтора в ароматическом кольце даёт возможность проведения реакций нуклеофильного ароматического замещения. Акцепторность алкилсульфинильной группы способствует протеканию такого рода реакций.

Например, в работе [62] показана возможность взаимодействия ряда спиртов в присутствии гидрида натрия с сульфоксидом **14**, в результате чего происходило замещение атома фтора на нуклеофил (Схема 65). Стоит отметить, что такая реакция в случае фенола не идёт даже при 120 °С.

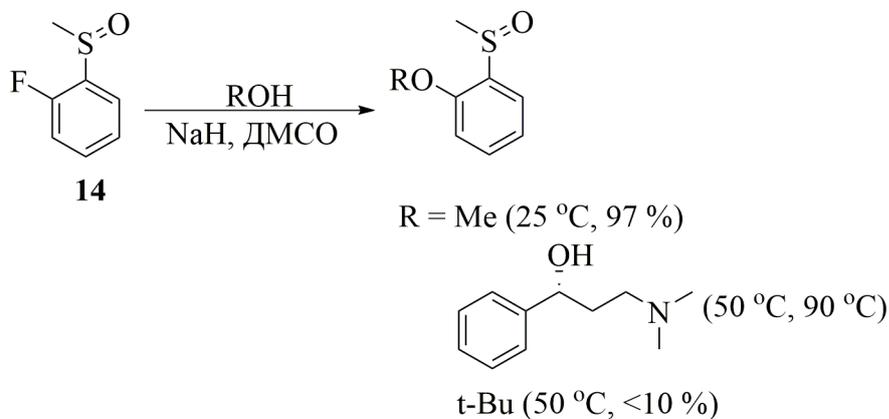


Схема 65. Взаимодействие сульфоксида **14** с нуклеофилами

Взаимодействие сульфоксида **10** с 3,4-дихлорфенолом (**84**) в присутствии карбоната калия в достаточно жёстких условиях приводит к замещению фтора, и, таким образом, был получен [(3,4-дихлорфенокси)фенил](метил)сульфоксид (**85**) [63] (Схема 66).

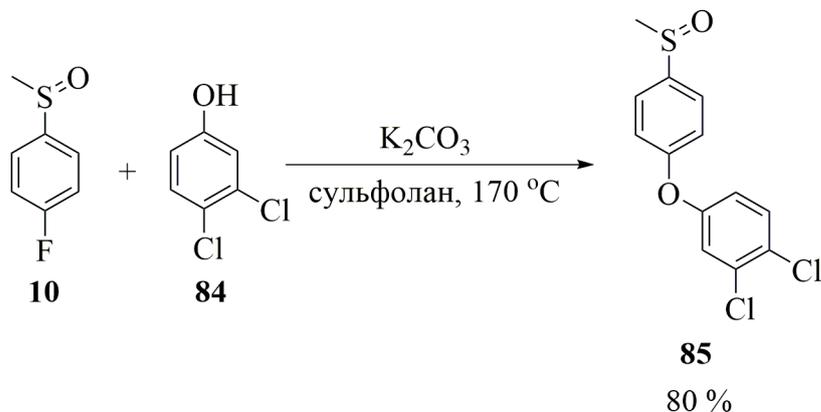


Схема 66. Получение сульфоксида **85**

Реакция сульфоксида **32** с *трет*-бутилпиперазин-1-карбоксилатом (**86**) в жёстких условиях с невысоким выходом протекает с замещением фтора в *пара*-положении, в результате чего получен *трет*-бутил-4-[2-фтор-4-(метилсульфинил)фенил]пиперазин-1-карбоксилат (**87**) [44] (Схема 67).

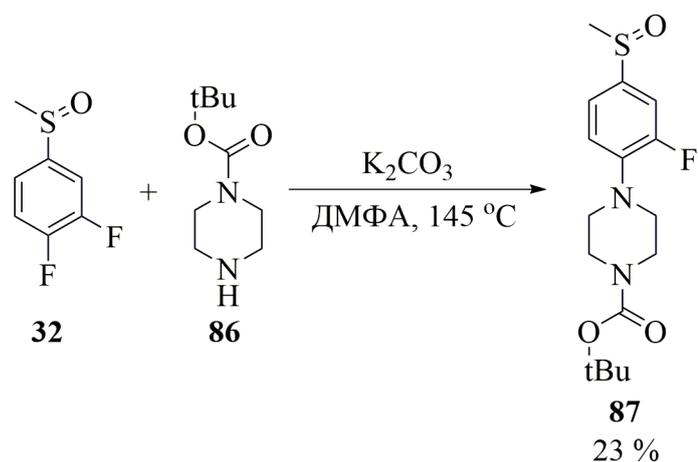


Схема 67. Получение сульфоксида **87**

### 1.2.2. Реакции фторсодержащих алкиларилсульфоксидов в условиях электрофильной активации

Атом кислорода в сульфинильной группе считается жёстким основным центром [14], поэтому ему свойственна координация с жёсткими электрофильными агентами, например, с  $\text{H}^+$ , галогенид-катионами или ангидридами достаточно сильных кислот (уксусной, трифторуксусной, трифторметилсульфо кислоты), в результате чего образуются R-оксисульфониевые катионы. Атом серы в таких реакциях становится чувствительным к нуклеофилам, что может приводить к образованию различных S-производных. Вышеуказанные катионы могут выступать в качестве электрофильных агентов по отношению к аренам, что даёт сульфониевые катионы. R-окси-сульфониевые катионы, содержащие атом водорода в  $\alpha$ -положении, могут вступать в реакцию Пуммерера. Замещение RO-группы в R-оксиарилсульфониевом катионе на нуклеофил, в котором реакционный центр связан с  $\text{sp}^2$ -гибридизованным атомом, может привести к [3,3]-сигматропной перегруппировке. Последующая реароматизация интермедиата приводит к 2-замещённым сульфаниларенам (прерванная реакция Пуммерера). Рассмотрим примеры участия фторированных алкиларилсульфоксидов в таких превращениях.

Сульфоксид **10** в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  взаимодействует с азидом натрия с образованием S-метил-S-4-фторфенилсульфоксимины (**88**) [64] (Схема 68).

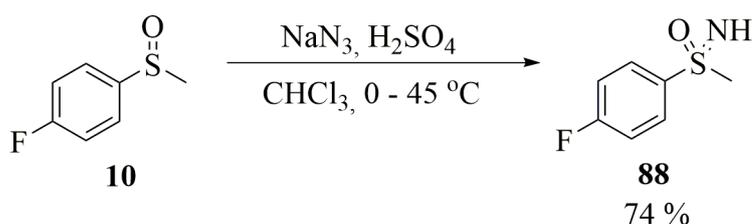


Схема 68. Взаимодействие сульфоксида **10** с  $\text{NaN}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Увеличение количества атомов фтора приводит к ужесточению условий проведения реакции. Так, взаимодействие сульфоксида **59**, содержащего трифторметильную группу, с  $\text{NaN}_3$  протекает в олеуме при повышенной температуре и приводит к *S*-трифторметил-*S*-4-фторфенилсульфоксимиனு (**89**) [65] (Схема 69).

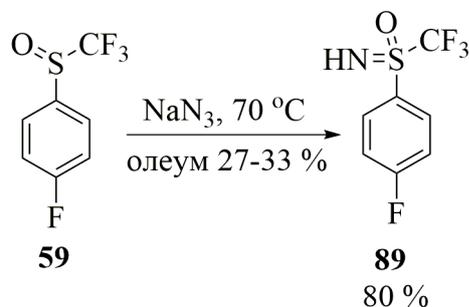


Схема 69. Взаимодействие сульфоксида **59** с  $\text{NaN}_3$  и олеумом

Активация при помощи *N*-хлорсукцинимид (NCS) сульфоксида **14** даёт возможность провести реакцию с цианамидом в щелочной среде, в результате чего был получен *N*-((метил)(оксо)(2-фторфенил)- $\lambda^6$ -сульфанилиден)цианамид (**90**) [36] (Схема 70).

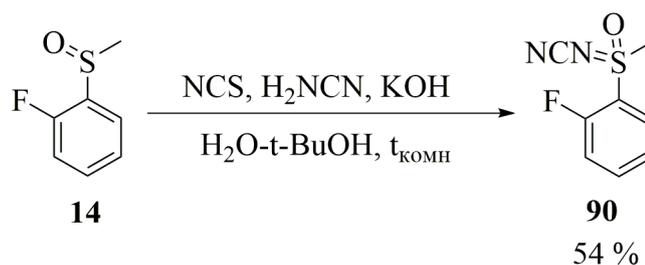


Схема 70. Взаимодействие сульфоксида **14** с NCS и цианамидом в щелочной среде

Активированные  $\text{Tf}_2\text{O}$  фенил(фторалкил)сульфоксиды реагируют с ацетонитрилом с образованием, после гидролиза, *N*-ацетил(фенил)(фторалкил)сульфиминов [66, 67] (Схема 72).

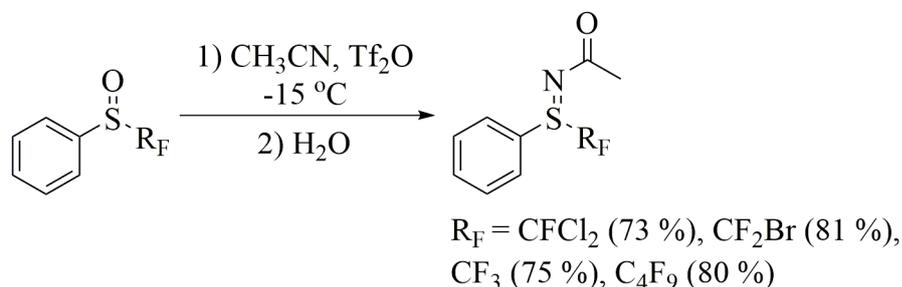


Схема 71. Взаимодействие фенил(фторалкил)сульфоксиды с  $\text{Tf}_2\text{O}$  и  $\text{MeCN}$

Аналогичным образом были получены сульфимины, содержащие заместители в имидной или ароматической части молекулы [66, 67]. Схему данной реакции можно представить следующим образом. Трифлат-анион атакует молекулу ацетонитрила, полученный таким

образом анион взаимодействует с активированным сульфоксидом по атому серы, что приводит к S-(1-трифлат)иминсульфониевому катиону. Взаимодействие последнего с трифлат-анионом даёт (1,1-дитрифлат)сульфимин, гидролиз которого приводит к N-ацетил(фенил)(фторалкил)сульфимину [66] (Схема 72).

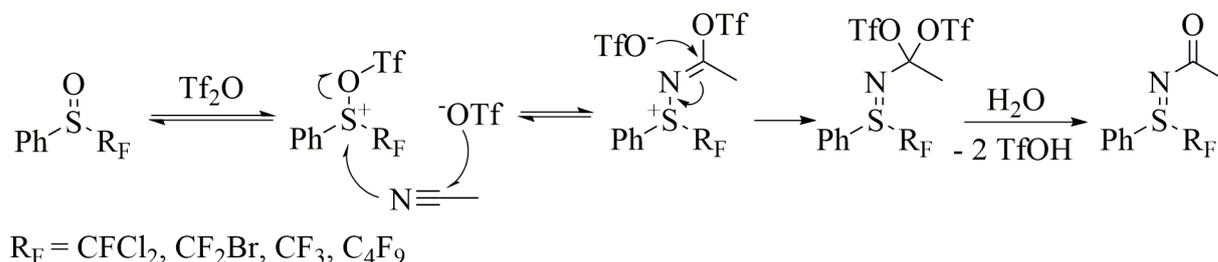


Схема 72. Схема взаимодействия фенил(фторалкил)сульфоксидов с  $\text{Tf}_2\text{O}$  и  $\text{MeCN}$

Арил(фторалкил)сульфоксиды могут превращаться в широкий набор сульфиминовых производных через промежуточное образование (1,1-дитрифлат)(арил)(фторалкил)сульфиминов. Так, было показано, что взаимодействие таких сульфоксидов с  $\text{MeCN}$  в присутствии  $\text{Tf}_2\text{O}$  с последующим окислением при помощи  $\text{KMnO}_4\text{-NaOH}$  [66] (Схема 73).

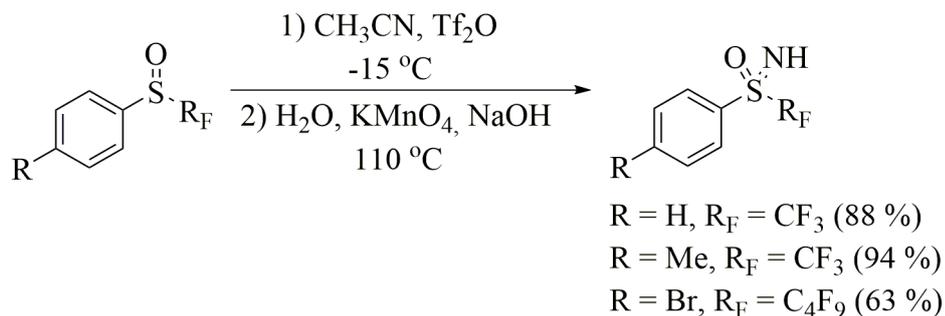


Схема 73. Взаимодействие арил(фторалкил)сульфоксидов с  $\text{Tf}_2\text{O}$ ,  $\text{MeCN}$  с последующим добавлением  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOH}$

Добавление в реакцию вторичного амина приводит к образованию сульфиминоиминиевых солей [67] (Схема 74).

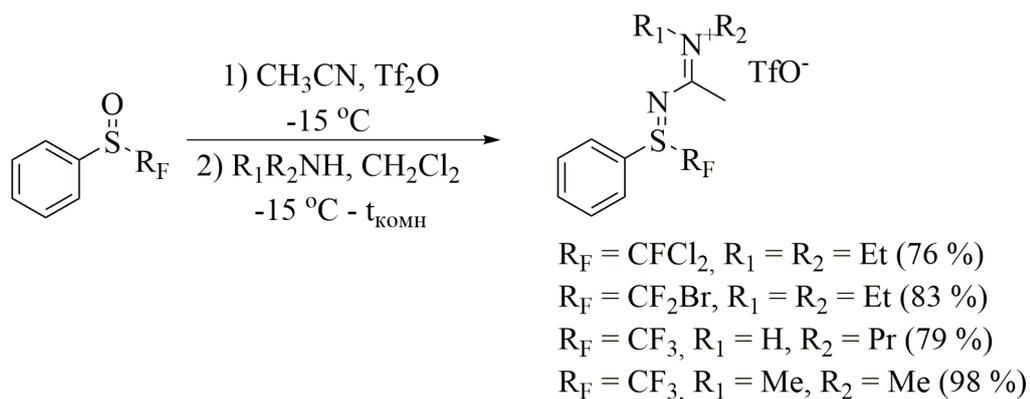


Схема 74. Взаимодействие фенил(фторалкил)сульфоксидов с  $\text{Tf}_2\text{O}$ ,  $\text{MeCN}$  с последующим добавлением аминов

В то же время присутствие избытка пропиламина даёт сульфимин [67] (Схема 75).

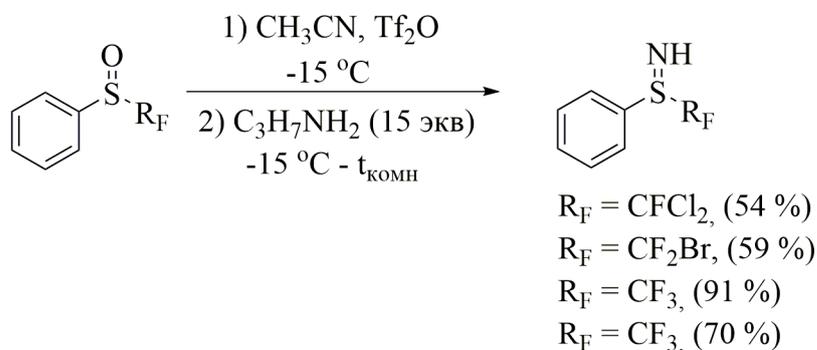


Схема 75. Взаимодействие фенил(фторалкил)сульфоксидов с  $\text{Tf}_2\text{O}$ ,  $\text{MeCN}$  с последующим добавлением избытка пропиламина

Схема образования сульфиминоиминиевых солей и сульфиминов выглядит следующим образом [67] (Схема 76).

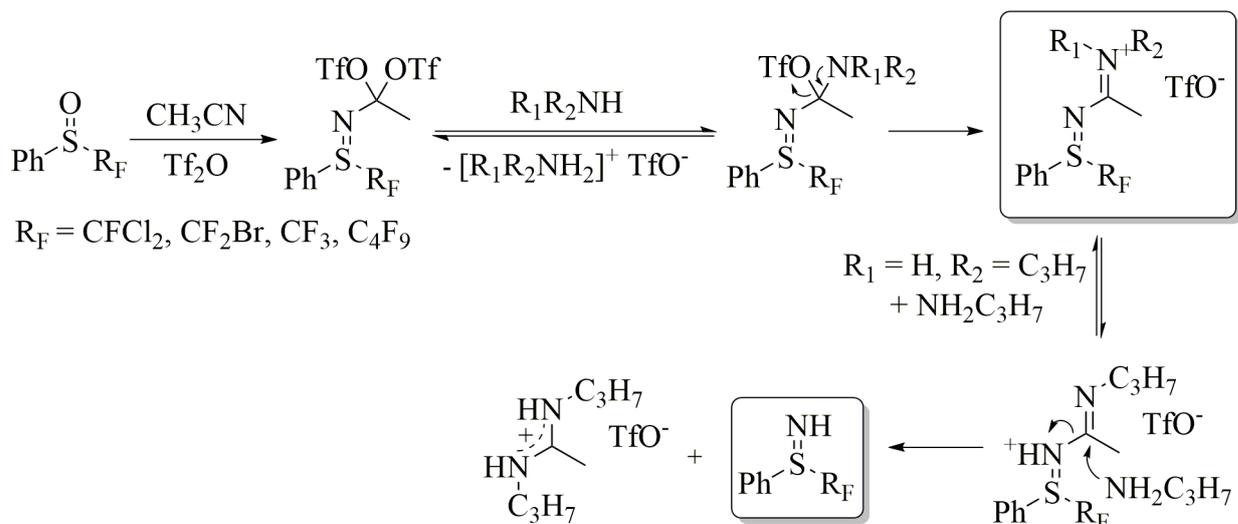


Схема 76. Схема взаимодействия фенил(фторалкил)сульфоксидов с  $\text{Tf}_2\text{O}$ ,  $\text{MeCN}$  с последующим добавлением аминов

Активация 2-[(перфторалкил)сульфинил]диариллов при помощи  $\text{Tf}_2\text{O}$  в фреоне R-112 приводит к электрофильной атаке серой по 2'-положению, в результате чего получены 5-перфторалкил-5Н-дibenзо[b,d]тиофен-5-иевые соли. Было показано, что время проведения реакции возрастало при наличии более акцепторных заместителей в исходном сульфоксиде. Полученные таким образом сульфониевые соли выступили в качестве перфторалкилирующих агентов [56] (Схема 77).

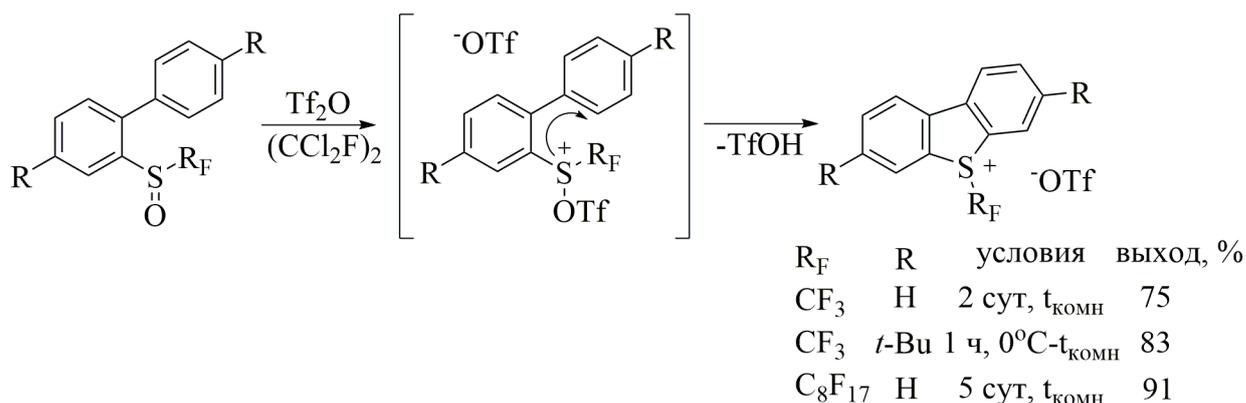


Схема 77. Превращения 2-((перфторалкил)сульфинил)диариллов под действием  $\text{Tf}_2\text{O}$

Сульфоксид **44** в данной реакции проявляет низкую реакционную способность, связанную, по мнению авторов, с высокой устойчивостью вероятной промежуточной сопряжённой структуры, включающей два бензольных кольца и два гетероатома. Тем не менее, трифлат 10-(трифторметил)-10Н-фенокстиин-10-ия (**91**) был выделен и охарактеризован [56] (Схема 78).

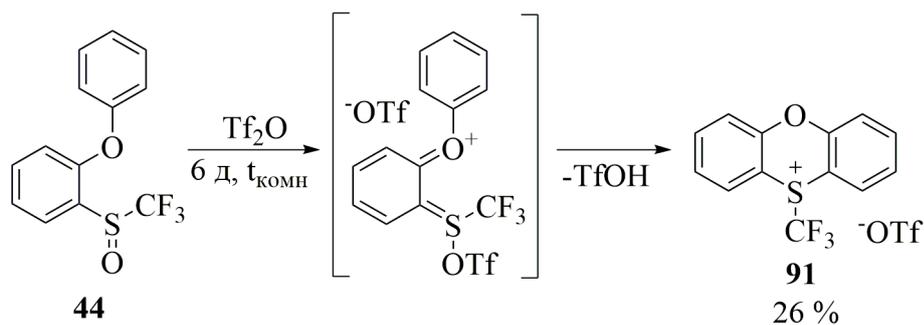


Схема 78. Превращение сульфоксида **44** под действием  $\text{Tf}_2\text{O}$

(Фенил)(1-фторэтил)сульфоксид (**92**), активированный при помощи  $\text{Tf}_2\text{O}$ , реагирует с 1,3,5-триметоксибензолом. Обработка полученного продукта  $\text{NaBF}_4$  приводит к тетрафторборату (2,4,6-триметоксифенил)(фенил)(1-фторэтил)сульфония (**93**) [17] (Схема 79).

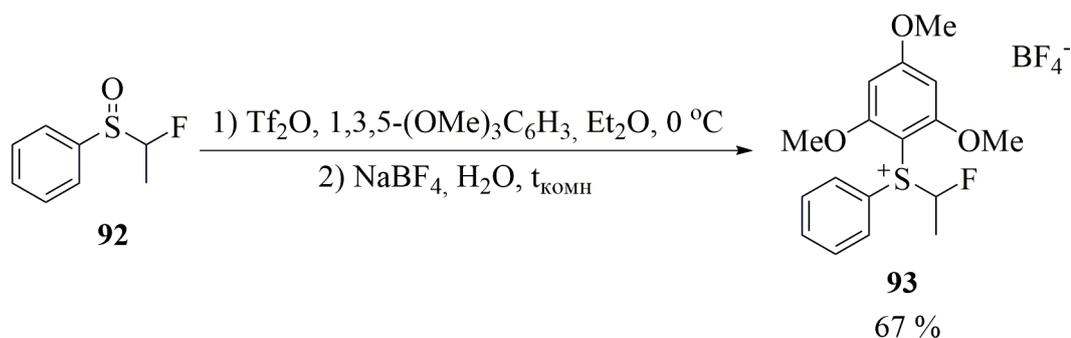


Схема 79. Взаимодействие сульфоксида **92** с  $\text{Tf}_2\text{O}$  и 1,3,5-триметоксибензолом

Взаимодействие сульфоксида **1** с  $\text{Tf}_2\text{O}$  и 1,2,3,4-тетраметилбензолом с последующей обработкой  $\text{NaBF}_4$  привело к образованию тетрафторбората (2,3,4,5-тетраметилфенил)(фенил)(фторметил)сульфония (**94**) [68]. Аналогичная реакция с поли(стирол-со-дивинилбензолом) (Ar-полимер) с последующей обработкой  $\text{NEt}_4\text{BF}_4$  даёт тетрафторборат (арил)(фенил)(фторметил)сульфониевой смолы [68] (Схема 80).

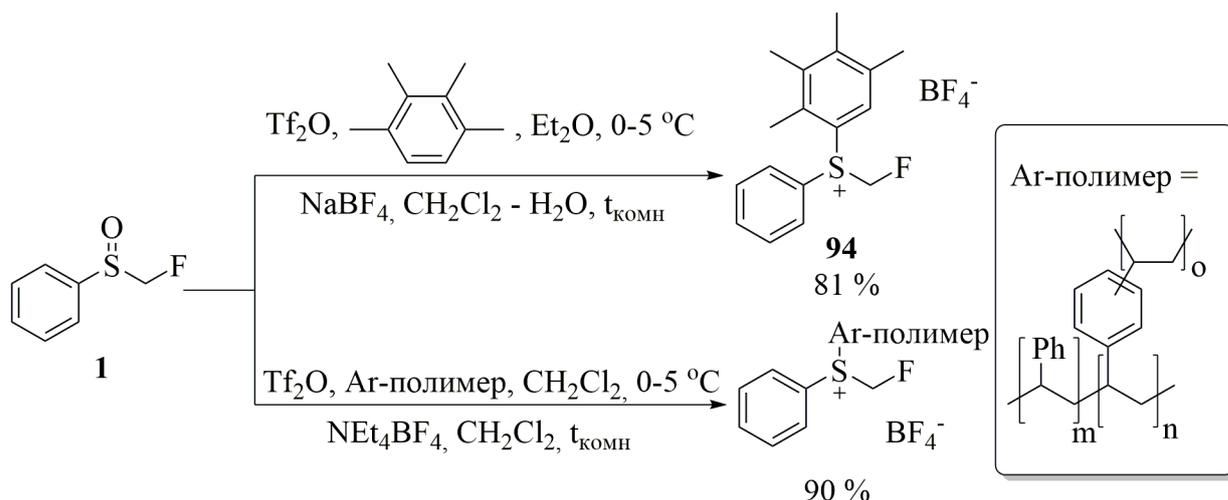


Схема 80. Взаимодействие сульфоксида **1** с  $\text{Tf}_2\text{O}$  и аренами

Взаимодействие сульфоксида **55** с уксусным ангидридом протекает по классическому Пуммереровскому пути, в результате чего получен 2,2,2-трифтор-1-(фенилтио)этилацетат (**95**) [58] (Схема 81).

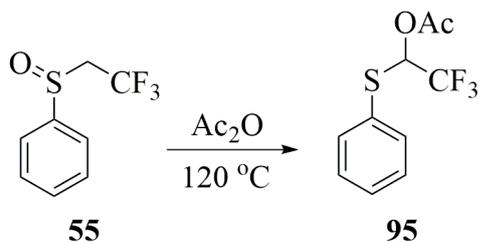


Схема 81. Взаимодействие сульфоксида **55** с уксусным ангидридом

Под действием уксусного ангидрида арил( $\beta$ -фторалкил)сульфоксиды вступают в перегруппировку Пуммерера с образованием 1-(фенилтио)-2-фторалкилацетатов [23] (Схема 82).

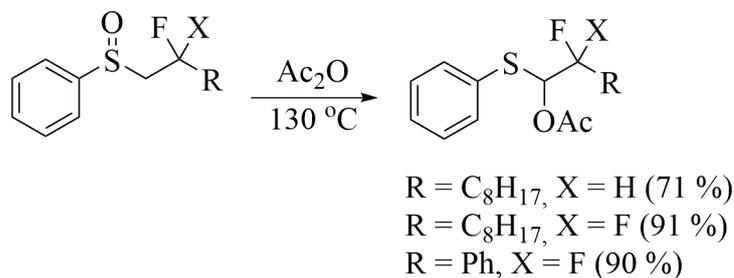


Схема 82. Взаимодействие  $\beta$ -фторалкиларилсульфоксидов с уксусным ангидридом

Похожим образом арил(фторалкил)сульфоксиды реагируют с диэтиламинсульфотрифторидом (DAST) с образованием арил(дифторметил)сульфидов [19] (Схема 83).

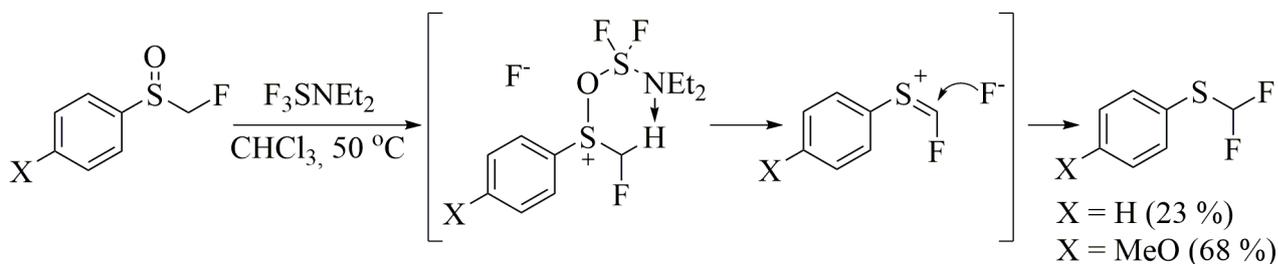


Схема 83. Взаимодействие арил(фторалкил)сульфоксидов с DAST

Активация сульфоксида **12** трифторацетилянхидридом (TFAA) дала возможность для проведения прерванной реакции Пуммерера с 2-нафтолом. В результате была получена смесь, состоящая из 1-[2-(метилтио)-4-фторфенил]нафт-2-ола (**96**) и 1-[2-(метилтио)-6-фторфенил]нафт-2-ола (**97**) в соотношении 5 : 1 [33] (Схема 84).

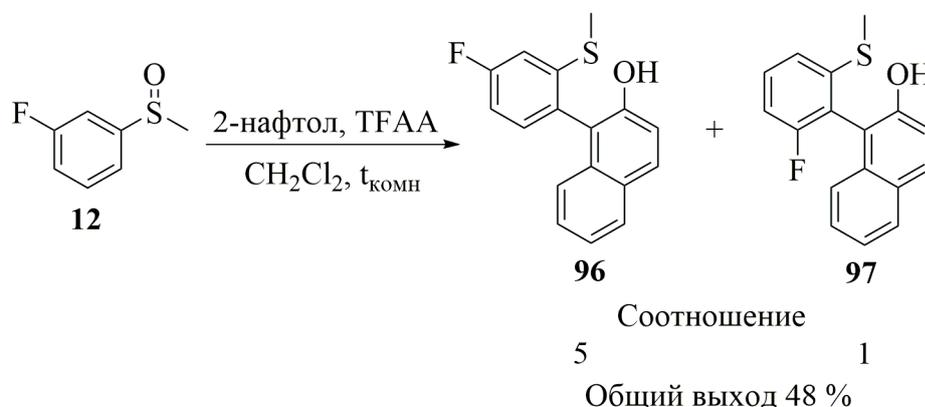


Схема 84. Взаимодействие сульфоксида **12** с трифторацетилянхидридом и 2-нафтолом

Схема данной реакции включает электрофильную активацию сульфоксида, замещение активатора при помощи фенола, [3,3]-сигматропную перегруппировку и реароматизацию циклических фрагментов [33] (Схема 85).

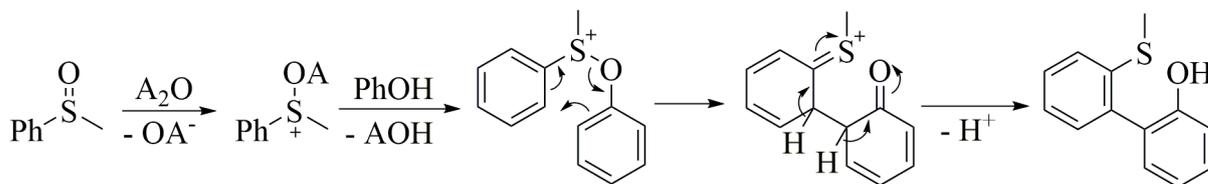


Схема 85. Схема взаимодействия сульфоксида **12** с трифторацетилангидридом и 2-нафтолом

В реакциях арил(фторалкил)сульфоксидов с гепт-2-ин-1-илтриметилсианом в присутствии  $\text{Tf}_2\text{O}$  наблюдается направление, согласующееся с Прерванной реакцией Пуммерера, в результате чего образуются (2-гепт-2-иниларил)(фторалкил)сульфиды [69] (Схема 86).

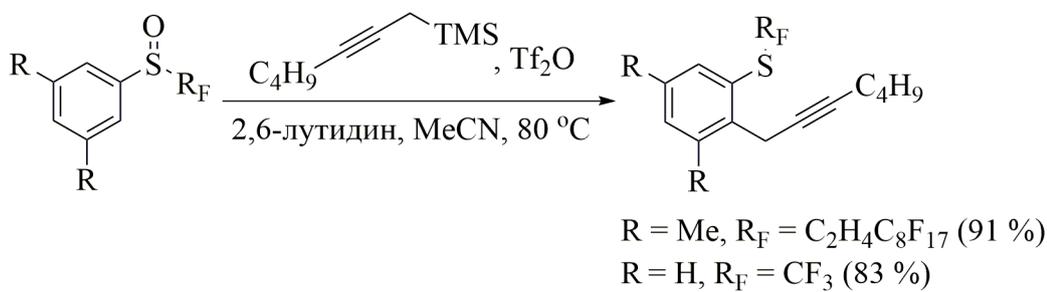


Схема 86. Взаимодействие арил(фторалкил)сульфоксидов с  $\text{Tf}_2\text{O}$  и гепт-2-ин-1-илтриметилсианом

Похожее направление реакции наблюдается и в случае арил(фторметил)сульфоксидов, содержащих в *орто*- или *пара*-положениях фторсодержащие заместители. В случае метил[3-(трифторметил)фенил]сульфоксида (**98**) образуется смесь *о*-гепт-2-инилтиоанизолов [69] (Схема 87).

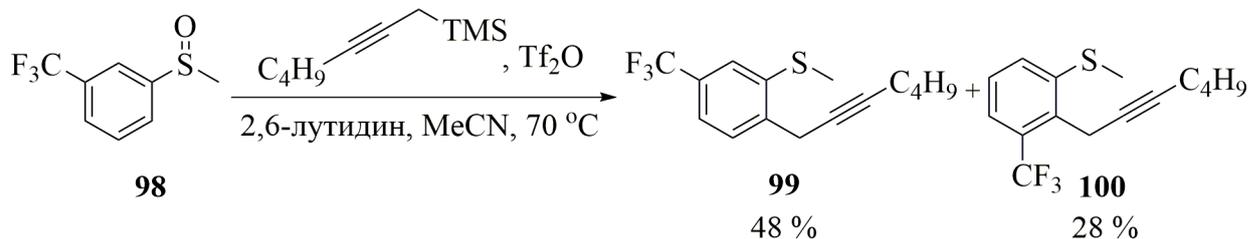


Схема 87. Взаимодействие сульфоксида **98** с  $\text{Tf}_2\text{O}$  и гепт-2-ин-1-илтриметилсианом

Схему данной реакции можно представить следующим образом (Схема 88). Активированный сульфоксид реагирует с пропаргилсианом с образованием алленилсульфониевой соли. Под действием основания (наиболее вероятно, что в качестве

такового выступает 2,6-лутидин, поскольку в отсутствие последнего реакция протекает с невысоким выходом) сульфониевая соль превращается в ирид. [3,3]-сигматропная перегруппировка с последующей реароматизацией даёт 2-гепт-2-инилтиоанизол [69].

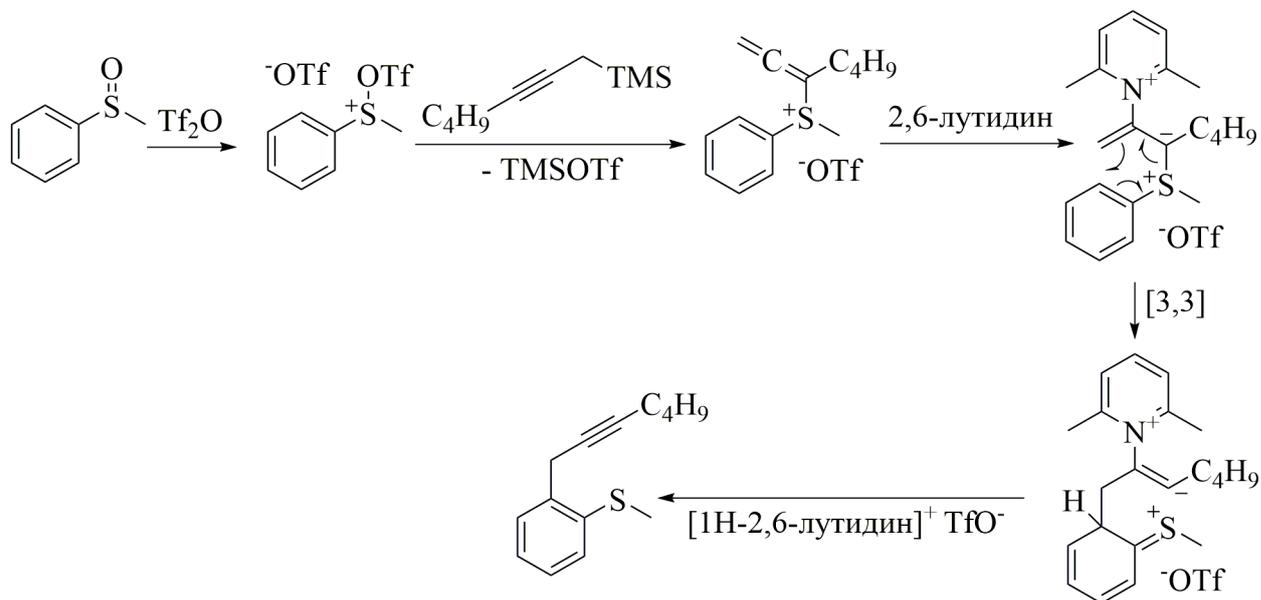


Схема 88. Схема взаимодействия арил(алкил)сульфоксидов с  $\text{Tf}_2\text{O}$  и гепт-2-ин-1-илтриметилсиланом

### 1.2.3. Реакции фторсодержащих алкиларилсульфоксидов в присутствии оснований

Сульфинильная группа благодаря  $-I$  эффекту вызывает сильную поляризацию  $\alpha\text{-CH}$ -связи, благодаря чему указанный протон обладает повышенной кислотностью (к примеру  $\text{pK}_a$  ДМСО = 35.1 в чистом виде [70],  $\text{pK}_a$  PhS(O)Me = 33 в ДМСО [71], для сравнения  $\text{pK}_a$  метана ~55 в ДМСО [70]). В реакциях сульфоксидов с сильными СН и NH-основаниями, например, с бутиллитием или диизопропиламидом лития (LDA) ( $\text{pK}_a$  сопряжённых кислот ~50 и 35.7 в ТГФ [72] соответственно) можно ожидать отщепления протона в  $\alpha$ -положении. Присутствие атомов фтора значительно увеличивает кислотность геминального протона (например,  $\text{pK}_a$   $\text{CF}_3\text{H}$  = 26 в ДМФА [73]). Сульфоксиды, содержащие в  $\alpha$ -положении атомы фтора и водорода, должны быть более сильными кислотами, поэтому в случае таких соединений можно использовать менее сильные основания, например,  $t\text{-BuOK}$  и ди(триметилсилил)амид натрия ( $\text{LiN}(\text{TMS})_2$ ) ( $\text{pK}_a$  сопряжённых кислот 32.2 в ДМСО [70] и 25.8 в ТГФ [74] соответственно). Получаемые таким образом анионы являются сильными нуклеофильными агентами. Рассмотрим реакции фторсодержащих алкиларилсульфоксидов в присутствии оснований.

Анион, полученный при взаимодействии сульфоксида **1** с  $\text{LiN}(\text{TMS})_2$  при низкой температуре реагирует с метилиодидом с образованием сульфоксида **92** [17] (Схема 89).

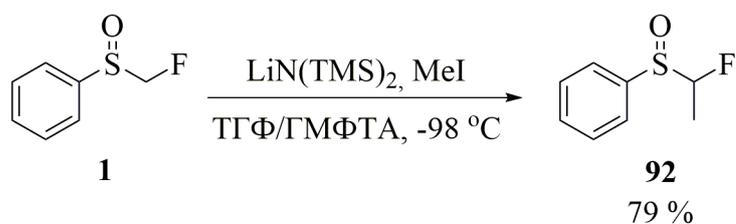


Схема 89. Взаимодействие сульфоксида **1** с  $\text{LiN(TMS)}_2$  и  $\text{MeI}$

Реакция сульфоксида **1** с LDA и различными алкилгалогенидами также приводит к введению алкильной группы в  $\alpha$ -положение. Стоит отметить, что в галогенидах, содержащих атомы хлора и брома, реакция идёт по углеродному атому, связанному с бромом [75] (Схема 90).

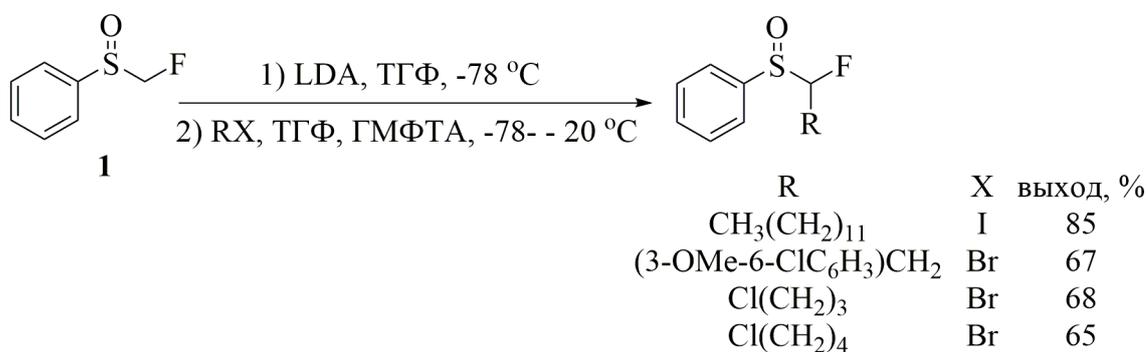


Схема 90. Взаимодействие сульфоксида **1** с LDA и алкилгалогенидами

При взаимодействии фенил( $\alpha$ -фтор- $\omega$ -хлоралкил)сульфоксидов с LDA происходит циклизация алкильной компоненты, и таким образом получают 1-сульфинилбензол-1-фторциклоалканы [75] (Схема 91).

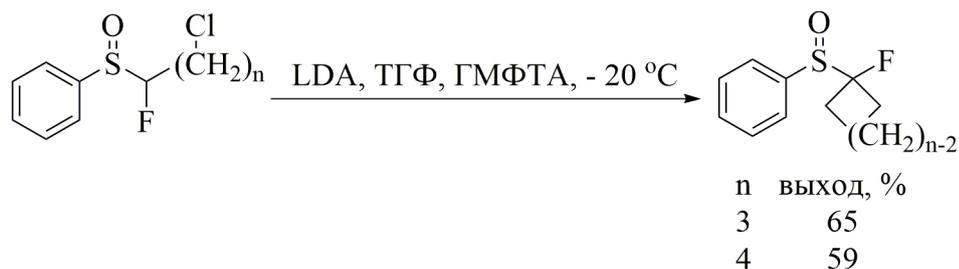


Схема 91. Взаимодействие ( $\omega$ -хлор- $\alpha$ -фторалкил)сульфинилбензолов с LDA

Реакция сульфоксида **1** с LDA и альдегидами приводит к  $\beta$ -гидрокси- $\alpha$ -фторсульфинилбензолам [75] (Схема 92).

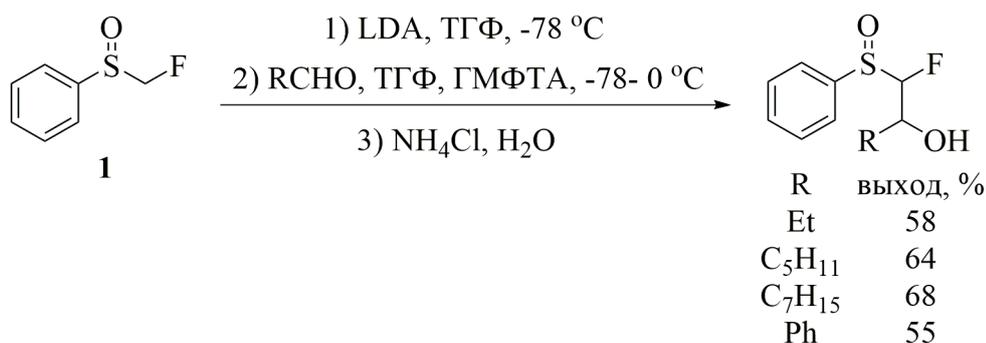


Схема 92. Взаимодействие сульфоксида **1** с LDA и альдегидами

Взаимодействие сульфоксида **28** с карбонильными соединениями в присутствии *t*-BuOK даёт (β-гидрокси-α,α-дифторалкил)сульфинилбензолы [42] (Схема 93).

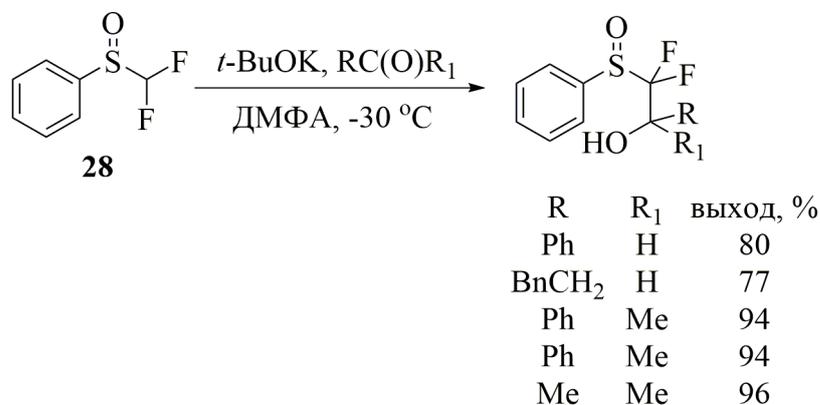


Схема 93. Взаимодействие сульфоксида **28** с *t*-BuOK и карбонильными соединениями

В алкиларилсульфидах, не содержащих α-атомов водорода, возможно и депротонирование ароматического кольца при помощи очень сильных оснований. Получаемые анионы могут взаимодействовать с нуклеофил-чувствительными субстратами. Например в статье [39] было показано, что под действием бутиллития сульфоксид **22** реагирует с *трет*-бутилсульфинил-4-замещёнными бензилиденамидами с образованием N-[[2-(*т*-бутилсульфинил)-5-фторфенил](арил)метил]-2-*трет*-бутил-2-сульфамидов (Схема 94).

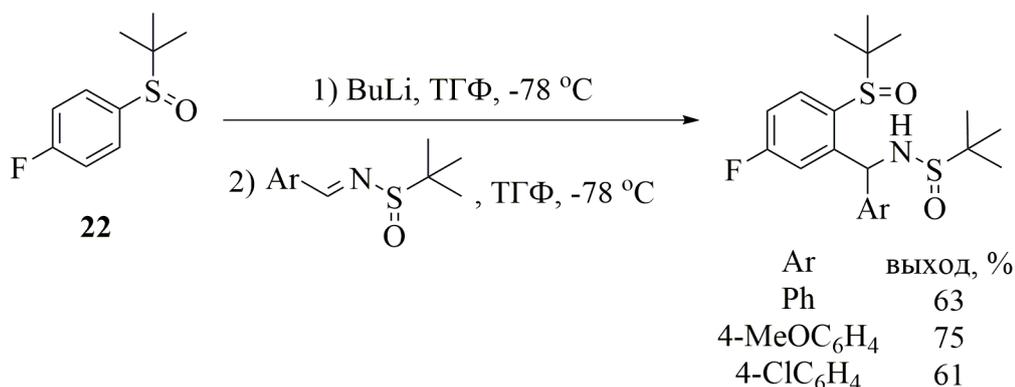


Схема 94. Взаимодействие сульфоксида **22** с BuLi и *tert*-бутилсульфинил-4-замещёнными бензилиденамидами

Малореакционноспособный в реакциях нуклеофильного замещения 1-бром-4-*tert*-бутилбензол (**101**) легко вовлекается в реакции кросс-сочетания с арил(метил)сульфоксидами в присутствии *tert*-бутилата лития и палладиевого комплекса. Процесс проводят в циклопропилметилом эфире (ЦПМЭ) [71] (Схема 95).

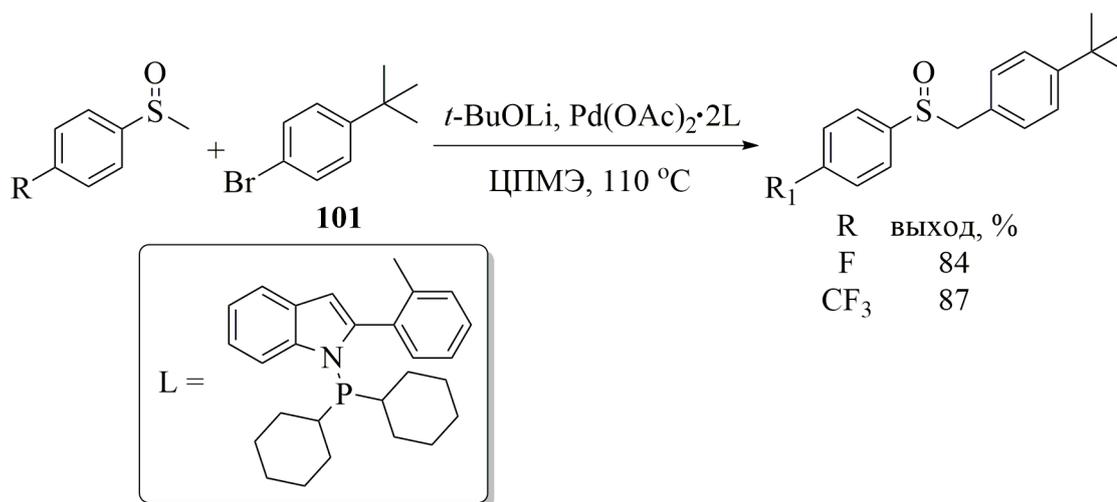


Схема 95. Реакции кросс-сочетания арил(метил)сульфоксидов с *t*-BuOLi и ареном **101**

#### 1.2.4. Взаимодействие фторсодержащих алкиларилсульфоксидов с окислителями

Основными продуктами окисления сульфоксидов являются сульфоны. Они также могут легко получаться окислением соответствующих сульфидов. В этой связи получение сульфонов из промежуточных продуктов окисления – сульфоксидов неоправданно, и сведения о таких реакциях немногочисленны. Тем не менее примеры окисления фторсодержащих алкиларилсульфоксидов в сульфоны известны. Например, действием оксона на сульфоксид **36** был получен 2,4-дифторфенил(этил)сульфон (**102**) [45] (Схема 96).

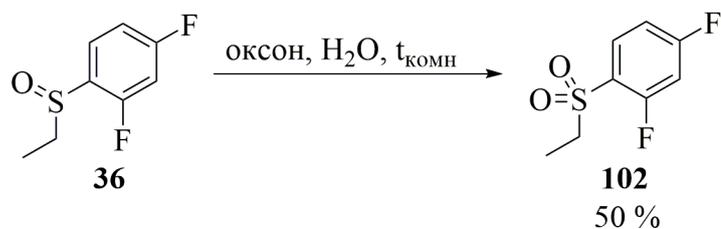


Схема 96. Получение сульфона **102**

Взаимодействие сульфоксида **10** с иодоксибензолом и  $\text{VO}(\text{acac})_2$  [76] или перманганатом калия и  $\text{ZnCl}_2$  приводит к 4-фторфенил(этил)сульфону (**103**) [77]. (Схема 97)

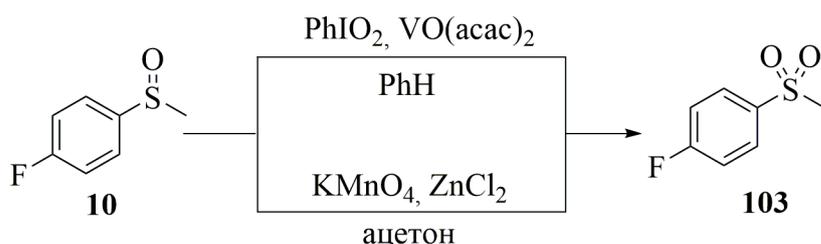


Схема 97. Получение сульфона **103**

### 1.2.5. Взаимодействие фторсодержащих алкиларилсульфоксидов с восстановителями

Поскольку основной способ получения фторсодержащих алкиларилсульфоксидов – окисление соответствующих сульфидов, то реакции восстановления сульфоксидов не находят широкого применения, однако примеры таким превращений представлены в литературе. Например, реакция сульфоксида **12** с фенилсиланом в присутствии трис(пентафторфенил)борана даёт сульфид **11** [78] (Схема 98).

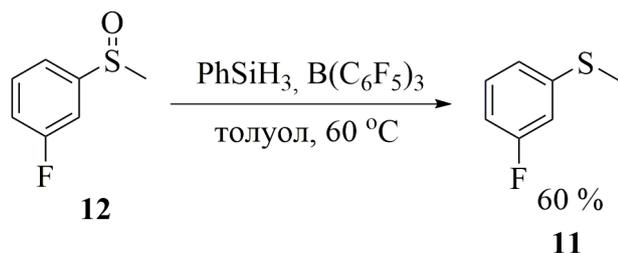


Схема 98. Получение сульфида **11**

Восстановление сульфоксида **10** боргидридом калия и хлоридом гафния (IV) приводит к сульфиду **9** [79]. (Схема 99)



Схема 99. Получение сульфида **9**

Взаимодействие сульфоксида **42** с железом в соляной кислоте приводит только к восстановлению нитрогруппы, таким образом был получен с высоким выходом 4-(трифторметил)сульфиниланилин (**104**) [50]. (Схема 100)



Схема 100. Получение анилина **104**

### 1.2.6. Термические реакции фторсодержащих алкиларилсульфоксидов

При повышенной температуре сульфоксиды способны элиминировать серусодержащую группировку, что открывает широкие возможности для получения различных органических соединений, в том числе и фторсодержащих. В статье [75] нагревание фенил( $\alpha$ -фторалкил)сульфоксидов при 180 °С приводит к элиминированию фенилсульфинильной группы и атома водорода, находящегося в  $\beta$ -положении, что приводит к фторалкенам с хорошими выходами (Схема 101).

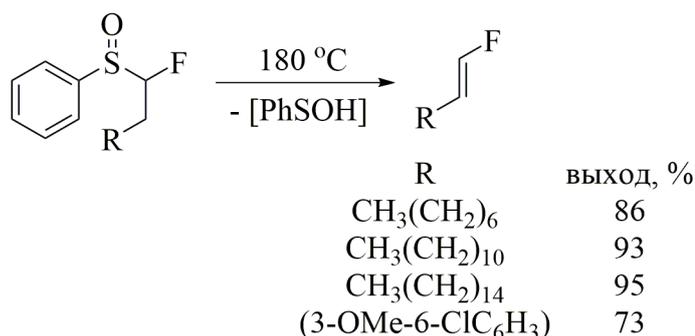


Схема 101. Термическое разложение ( $\alpha$ -фторалкил)сульфинилбензолов

В подобной реакции  $\beta$ -гидрокси-( $\alpha$ -фторалкил)сульфинилбензолы дают с невысоким выходом алкилфторметилкетоны [75] (Схема 102).

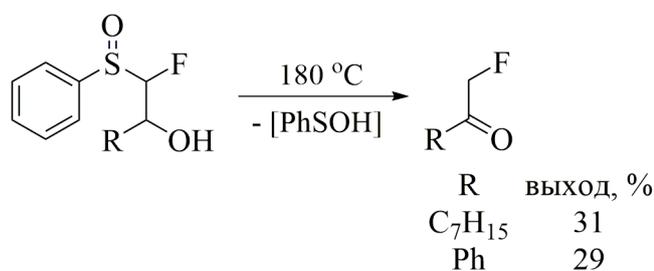


Схема 102. Термическое разложение β-гидрокси-(α-фторалкил)сульфинилбензолов

В случае β-гидрокси-(α,α-дифторалкил)сульфинилбензолов происходит элиминирование из β-положения гидроксигруппы, что приводит к 1,1-дифторалкенам [43]. Стоит отметить, что в случае, если OH-группа связана с третичным атомом углерода, пиролиз протекает в значительно более жёстких условиях (518 °C). (Схема 103)

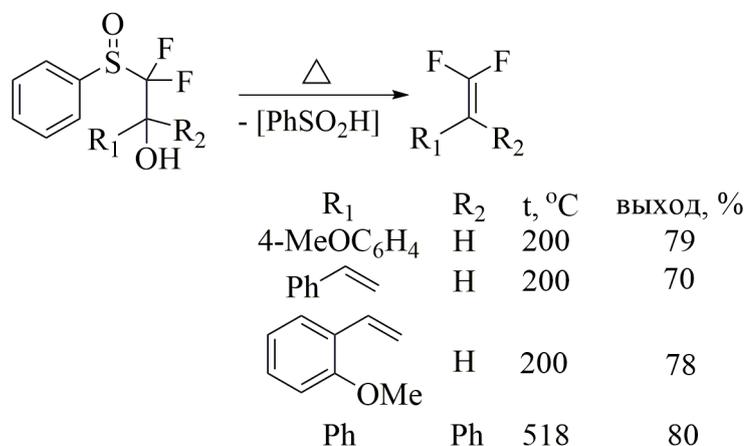


Схема 103. Термическое разложение β-гидрокси-(α,α-дифторалкил)сульфинилбензолов

Сульфоксид **22**, обладающий *tert*-бутильной группой, является малоустойчивым к термическому воздействию, что позволило провести реакцию данного сульфоксида с бензилизоцианидом при 100°C, в результате чего был получен S-(4-фторфенил)тиобензилкарбамат (**105**) (Схема 104). Взаимодействие сульфоксида **22** с бензилизоцианидом и анилином уже при 80°C дало S-(4-фторфенил)тио-N-бензил-N'-фенилкарбамидин [80] (Схема 104).

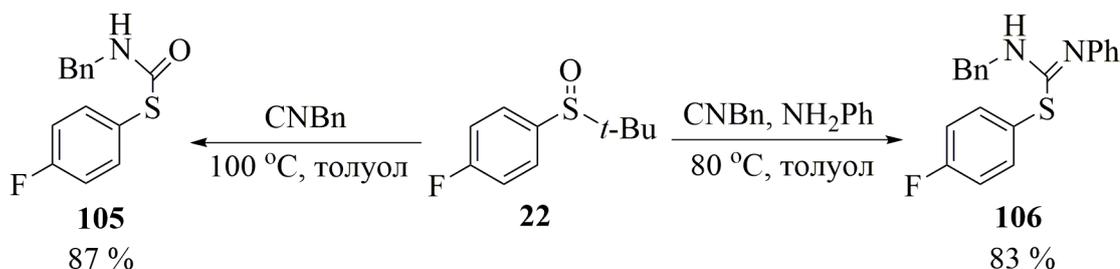


Схема 104. Термические реакции сульфоксида **22** с бензилизоцианидом

Схему первого рассмотренного превращения можно представить следующим образом. Элиминирование проп-2-ена из сульфоксида **22** приводит к 4-фторфенилсульфеновой кислоте. Взаимодействие последней с бензилизоцианидом приводит к бензилизотиоцианат-4-фторфенилсульфонильному катиону, находящемуся в равновесии с бензилизоцианид-4-фторфенилтиокарбениевым катионом. Последний гидролизуется с образованием тиокарбамата **105** [80]. (Схема 105)

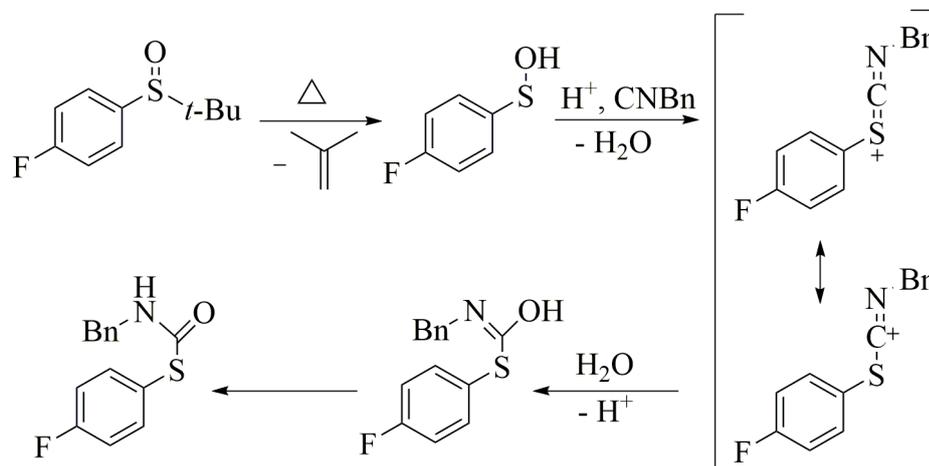
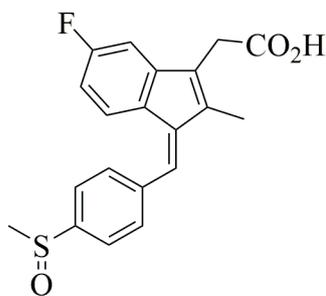


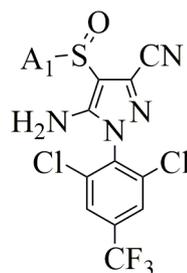
Схема 105. Схема образования тиокарбамата **105**

### 1.3. Применение фторсодержащих алкиларилсульфоксидов

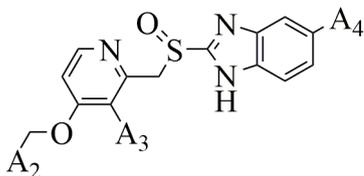
Ряд фторсодержащих алкиларилсульфоксидов нашли применение в медицине и сельском хозяйстве. Так, Сулиндак является противовоспалительным препаратом [81], Фипронил и Эфипрол – инсектицидами [10], Лансопрозол, Пантопрозол и Декслансопрозол – противоязвенными препаратами [82]. Многие фторсодержащие алкиларилсульфоксиды обладают определённой биологической активностью. К примеру метил-2-бром-3-(3-фтор-5-хлорфенокси)-6-[(дифторметил)сульфинил]бензоат (**107**) обладает антигипертензивной активностью [83], 3-(дифторметил)-1-(4-метоксифенил)-5-(4-(метилсульфинил)фенил)-1H-пиразол (**108**) – противовоспалительной активностью [84], 5-(3-фтор-5-(метилсульфинил)фенил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-оксадиазол (**109**) – потенциальный ингибитор метаболитных глутаматных рецепторов [85], (5-гидрокси-1-метил-1H-пиразол-4-ил)(2-метил-3-(метилсульфинил)-4-(трифторметил)фенил)кетон (**110**) обладает гербицидной активностью [86]. Структуры вышеуказанных соединений приведены на схеме. (Схема 106)



Сулиндак



$A_1 = \text{CF}_3$  (Фипронил),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (Эфипрол)

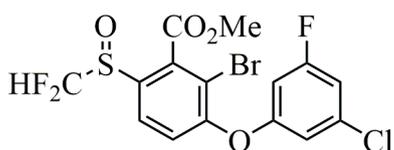


$A_2 = \text{CF}_3$ ,  $A_3 = \text{CH}_3$ ,  $A_4 = \text{H}$  (Лансопразол)

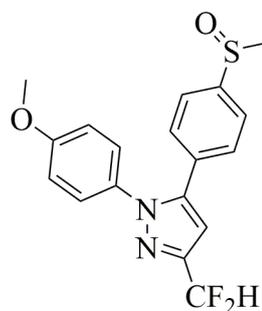
$A_2 = \text{H}$ ,  $A_3 = \text{OCH}_3$ ,  $A_4 = \text{OCF}_2\text{H}$  (Пантопразол)



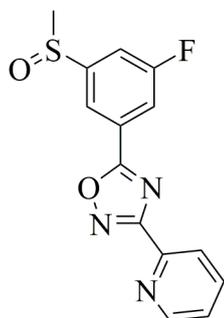
Декслансопразол



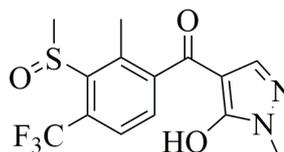
107



108



109



110

Схема 106. Биологически активные фторсодержащие алкиларилсульфоксиды

#### 1.4. Заключение по литературному обзору

В обзоре были рассмотрены методы получения фторсодержащих алкиларилсульфоксидов и их химические свойства. К настоящему времени было получено большое количество соединений, содержащих один (представлены примерно в равной степени сульфоксидами, содержащими фтор в алкильной или ароматической части), два (представлены в основном дифторметил- или дифторфенилсульфоксидами) или три (в основном трифторметилсульфоксиды) атома фтора. В то же время алкиларилсульфоксиды, содержащие

четыре и больше атомов фтора известны в малой степени, что даёт возможность для широкого развития методов синтеза таких соединений. Способы получения фторсодержащих алкиларилсульфоксидов различны, но наибольшую долю в них занимает окисление соответствующих сульфидов. В качестве окислителей могут выступать различные реагенты: пероксиды, соединения азота<sup>+5</sup>, оксон, галогены и соединения, содержащие последние в положительных степенях окисления. Выходы сульфоксидов в таких реакциях зачастую являются высокими, однако в некоторых процессах наряду с целевым продуктом образуется и большое количество сульфона. Применение катализа в большинстве случаев даёт возможность получать сульфоксид с высоким выходом, а также получать энантиомеры. Помимо окисления, для синтеза фторсодержащих алкиларилсульфоксидов можно использовать реакции нуклеофильного замещения производных сульфоновых кислот с C-нуклеофилами или электрофильного замещения аренов со структурами, включающими трёхкоординированную серу.

Химические свойства фторсодержащих алкиларилсульфоксидов в основном представлены реакциями в присутствии электрофильного активатора. В таких превращениях возможна как и атака нуклеофила по атому серы, так и атака серы по положению субстрата, активного в электрофильных реакциях. Особое место занимает реакция Пуммерера, позволяющая превращать сульфоксиды в замещённые сульфиды. Реакции фторсодержащих алкиларилсульфоксидов с основаниями, как правило, приводят к отщеплению протона в  $\alpha$ -положении, полученные анионы легко реагируют с электрофилами. Взаимодействие сульфоксидов с окислителями и восстановителями даёт сульфоны и сульфиды соответственно. Термические реакции алкиларилсульфоксидов приводят, как правило, к алкенам. Особо следует отметить, что реакции алкиларилсульфоксидов, содержащих фтор в ароматическом кольце, с нуклеофилами в отсутствие электрофильного катализатора практически неизвестны. Ввиду вышесказанного изучение и поиск новых направлений протекания таких реакций вызывает интерес.

Алкиларилсульфоксиды, содержащие один, два или три атома фтора обладают биологической активностью, ряд таких соединений применяются в медицине и сельском хозяйстве. При этом отсутствуют примеры использования сульфоксидов, содержащих 4 и более атомов фтора, за исключением Фипронила, что связано со слабым развитием методов синтеза таких соединений.

## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Получение (дифторметил)(полифтоторарил)сульфоксидов

Как следует из литературного обзора, наиболее распространенным методом получения сульфоксидов является окисление соответствующих сульфидов. В настоящей работе нами был использован аналогичный подход, основанный на доступных дифторметилполифтоторарилсульфидах. В качестве окислителя была использована легко получаемая 100% азотная кислота [87]. Ранее в работе [12] таким методом были получены сульфоксиды **73** и **75** (Схема 61 на стр. 33). С целью выяснения общности мы сделали попытку распространения данной реакции на функциональные производные соединения **71**. Среди последних наиболее доступными являются производные, содержащие заместитель в четвертом относительно дифторметилтиогруппы положении полифтоторированного ароматического кольца. При выборе функциональной группировки существенное значение имела также ее устойчивость к действию 100% HNO<sub>3</sub>. В свете вышесказанного нами в качестве функциональных производных использованы (дифторметил)[4-(трифторметил)-2,3,5,6-тетрафтоторфенил]сульфан (**111**), а также 4-[(дифторметилтио)]-2,3,5,6-тетрафтоторбензойная кислота (**112**) и ее эфир, этил-4-[(дифторметилтио)]-2,3,5,6-тетрафтоторбензоат (**113**).

Показано, что при взаимодействии соединений **111** - **113** со 100% HNO<sub>3</sub> получаются (дифторметил)[2,3,5,6-тетрафтотор-4-(трифторметил)фенил]сульфоксид (**114**) [88], 4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафтоторбензойная кислота (**115**) и этил-4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафтоторбензоат (**116**) соответственно (Схема 107).

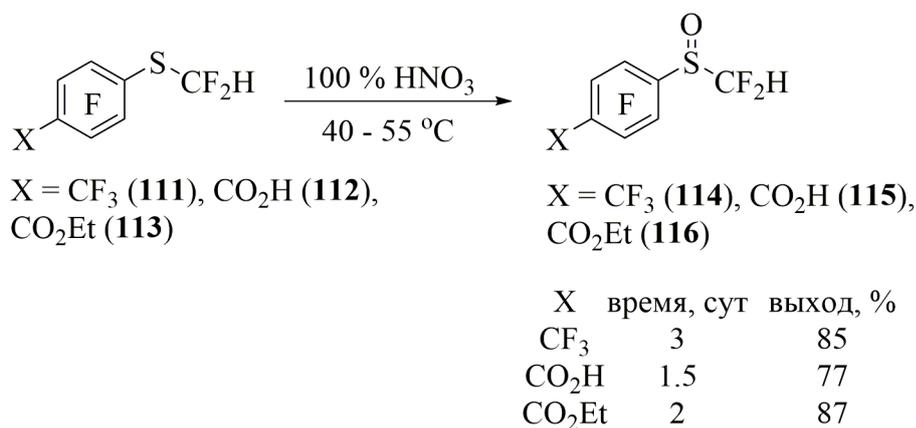


Схема 107. Получение сульфоксидов **114-116**

Отметим, что гидролиз сложноэфирной группировки практически не наблюдается.

Согласно представленным данным, время проведения реакции уменьшается при ослаблении акцепторного характера заместителя, находящегося в положении 4 ( $\sigma_{\text{пара}} \text{CF}_3 = 0.54$ ,  $\sigma_{\text{пара}} \text{CO}_2\text{Et} = 0.45$ ,  $\sigma_{\text{пара}} \text{CO}_2\text{H} = 0.44$  [70]).

Реакцией (дифторметил){2,3,5,6-тетрафтор-4-[(перфторфенил)тио]фенил}сульфана (**117**) [12], функциональным производным соединения **71**, со 100 % азотной кислотой был получен 1-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафтор-4-[(перфторфенил)сульфинил]бензол (**118**) [88] – первый пример биссульфоксида в полифторароматическом ряду (Схема 108).

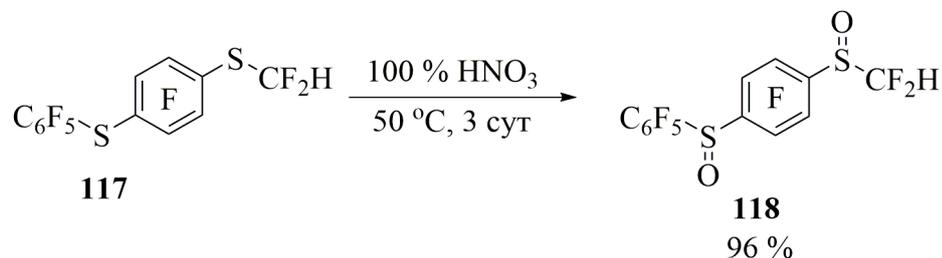
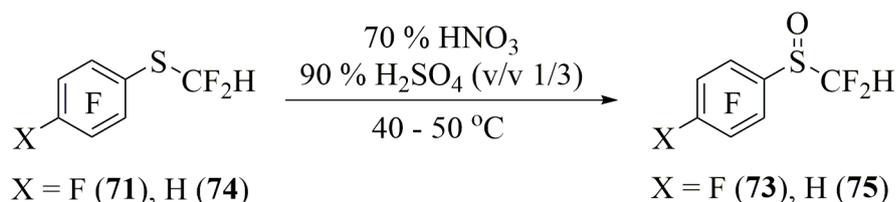


Схема 108. Получение биссульфоксида **118**

Методами ЯМР  $^{19}\text{F}$  и ГХ-МС зафиксировать образование промежуточных продуктов (например, продуктов окисления одного атома серы) в реакционной массе не удалось. Стоит отметить, что полученный продукт, согласно данным ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$ , является смесью диастереомеров в соотношении 1:1. Исследование реакционной способности соединения **118** позволит расширить представления о химическом поведении полифторароматических соединений с двумя электроноакцепторными группировками а также рассмотреть их взаимное влияние в различных реакциях.

Возможную схему окисления дифторметилполифторарилсульфидов можно представить по аналогии с механизмом, предложенным в работе Ола [58] (Схема 44 на стр. 25). Согласно данной работе, ключевой промежуточной частицей, отвечающей за образование сульфоксидов, является катион нитрония. В этой связи было высказано предположение, что повышение концентрации последнего в реакционной среде может привести к ускорению данной реакции. Известно, что взаимодействие азотной и серной кислот дает значительную концентрацию катиона нитрония [14]. Таким образом, можно представить, что проведение реакции в присутствии серной кислоты может привести к уменьшению времени протекания данного процесса.

Действительно, было показано, что действие смеси 70 % азотной и 90 % серной кислот в соотношении 1 : 3 по объёму на сульфид **71** в течение 6 часов даёт сульфоксид **73**. В аналогичной реакции сульфида **74** за меньшее время получен сульфоксид **75** (Схема 109). В случае сульфида **74** по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и ГХ-МС продукта замещения атома водорода на нитро-группу обнаружено не было.



X	t, ч	выход, %
F	6	75
H	2.5	74

Схема 109. Взаимодействие дифторметилполифторарилсульфидов с  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Стоит отметить, что реакции сульфидов **71** и **74** со 100%  $\text{HNO}_3$  при близкой температуре протекали значительно медленнее и занимали 32 и 20 часов соответственно [12].

Аналогично, взаимодействием сульфида **117** со смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  был получен биссульфоксид **118** (Схема 110).

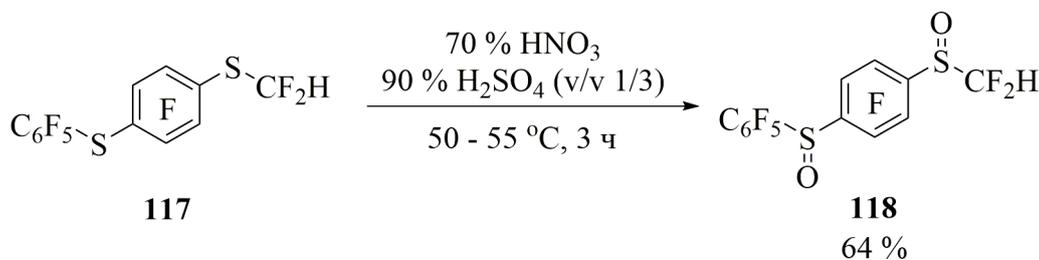


Схема 110. Взаимодействие сульфида **117** с  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Стоит отметить, что данное превращение происходит за 3 часа, в то же время похожая реакция с 100%  $\text{HNO}_3$  протекает в течение 3 суток (Схема 108).

Взаимодействие сульфида **111** со смесью азотной и серной кислот было изучено более подробно. Так, реакция данного соединения со смесью 70 % азотной и 90 % серной кислот в соотношении 1 : 3 даёт сульфоксид **114** в течение 11 часов (Схема 111). Можно было предположить, что использование более концентрированных смесей азотной и серной кислот приведет к увеличению содержания катиона нитрония, что должно ускорять реакцию.

И в самом деле, при взаимодействии сульфида **111** с 100 %  $\text{HNO}_3$  и 90 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в соотношении 1/3 по объёму сульфоксид **114** был получен в течение 6 часов. При использовании 100 %  $\text{HNO}_3$  и 96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  время проведения реакции сократилось до 2 часов (Схема 111).

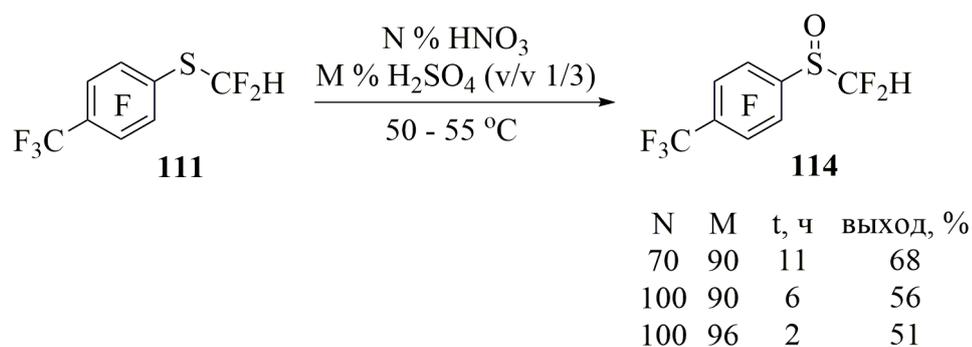


Схема 111. Взаимодействие сульфида **111** с HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Таким образом, при окислении сульфидов двумя рассмотренными способами нами наблюдалось в схожих температурных условиях увеличение времени протекания реакции при увеличении акцепторного характера группировки, находящейся в пара-положении полифторированного ароматического кольца. Сульфиды в данной реакции являются нуклеофилами. Введение акцепторной группировки понижает реакционную способность этих нуклеофилов, что приводит к увеличению времени протекания реакции.

## 2.2. Реакции (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с нуклеофильными агентами.

Разработка метода получения (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов дает возможность начать изучение химических свойств этого класса соединений, которые ранее не исследовались. Наиболее типичными для полифторароматических соединений являются реакции нуклеофильного замещения, в этой связи в данной работе исследованы реакции полученных сульфоксидов с некоторыми, как правило, простейшими С-, N-, O- и S-нуклеофилами.

### 2.2.1. Взаимодействие сульфоксида **73** с нуклеофилами

Представлялось целесообразным начать изучение реакций нуклеофильного замещения в (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидах с наиболее простого их представителя - (дифторметил)(пентафторфенил)сульфоксида (**73**). Сочетание влияния акцепторной дифторметилсульфинильной группы наряду с нуклеофугной природой фтора может благоприятствовать протеканию реакций с нуклеофилами [89].

#### 2.2.1.1. Реакции с S- и C-нуклеофилами

В реакции сульфоксида **73** с простейшим представителем S-нуклеофилов – гидросульфид-анионом наблюдалось замещение атома фтора в положении 4, и таким образом был получен 4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафторбензолтиол (**119**) (Схема 112) [90].

В качестве источника этого аниона использовался раствор гидросульфида калия, полученный взаимодействием гидроксида калия с сероводородом по методу [13].

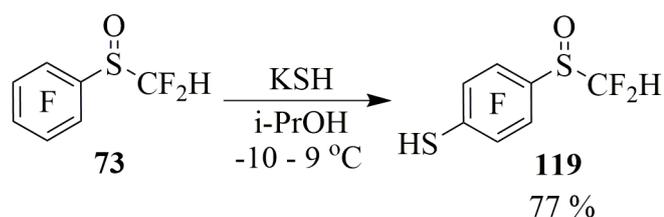


Схема 112. Получение тиола **119**

Реакция сульфоксида **73** с пентафторбензолтиолом (**120**) в присутствии  $K_2CO_3$  протекает аналогично по положению 4 полифторированного ароматического кольца с образованием {4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафторфенил}(перфторфенил)сульфана (**121**) (Схема 113).

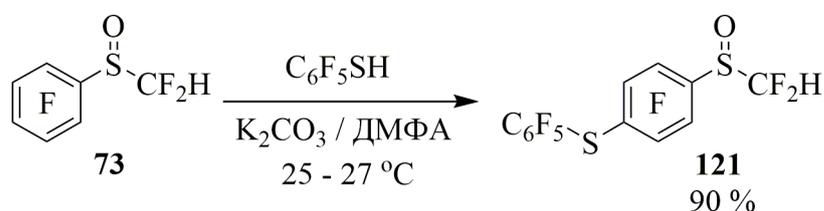


Схема 113. Получение сульфана **121**

Взаимодействие сульфоксида **73** с С-нуклеофилом – этил-2-цианоацетатом (**122**) в присутствии  $K_2CO_3$  также протекает по положению 4 и даёт соответствующее функциональное производное – этил-2-циано-2-{4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафторфенил}ацетат (**123**) (Схема 114).

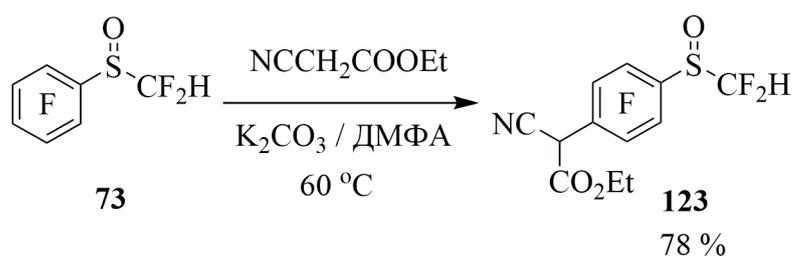
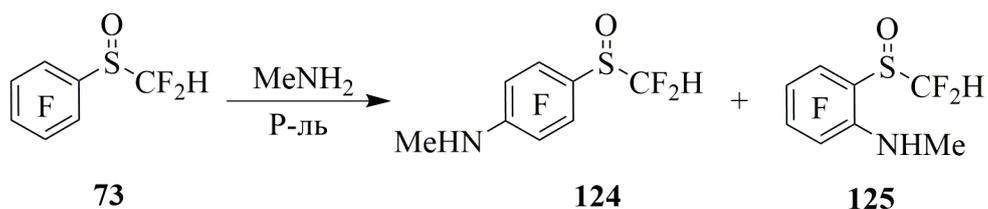


Схема 114. Получение эфира **123**

#### 2.2.1.2. Реакции с N-нуклеофилом - метиламином

В реакции сульфоксида **73** с водным раствором метиламина, в ацетонитриле ( $\epsilon = 36.2$ ) в качестве основного продукта образуется 4-[(дифторметил)сульфинил]-N-метил-2,3,5,6-тетрафторанилин (**124**) [90]. В реакционной смеси в небольшом количестве также обнаружен изомерный 2-[(дифторметил)сульфинил]-N-метил-3,4,5,6-тетрафторанилин (**125**) [90]. Соотношение полученных *para*- и *ortho*-производных в реакционной смеси составило 87 : 13

(Схема 115). Ранее в реакциях кислородсодержащих полифторароматических соединений –  $C_6F_5CO_2H$ ,  $C_6F_5CO_2Et$  и  $C_6F_5NO_2$  с аминами отмечалось изменение относительного количества *орто*-изомера при изменении полярности растворителя [89]. В этой связи мы исследовали взаимодействие сульфоксида **73** с метиламином в менее полярных растворителях и наблюдали изменение соотношения продуктов в пользу *орто*-изомера **125**. Так, при проведении реакции в хлористом метиле ( $\epsilon = 8.9$ ) соотношение соединений **124** и **125** составило 30 : 70, а при взаимодействии сульфоксида **73** с метиламином в гексане ( $\epsilon = 1.89$ ) получена смесь анилинов **124** и **125** в соотношении 12 : 88 (Схема 115).



Соотношение анилинов **124** и **125** по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$ :

$\text{CH}_3\text{CN}$ (25 - 32 °C):	87	13
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (23 - 27 °C):	30	70
гексан (25 °C):	12	88

Схема 115. Взаимодействие сульфоксида **73** с метиламином

### 2.2.1.3. Реакции с некоторыми O-нуклеофилами

Для изучения взаимодействия сульфоксида **73** с O-нуклеофилами нами взят ряд нуклеофилов, отличающихся структурой присоединенной к атому кислорода группировки. В качестве таковых выбраны наиболее простые, ароматические и алифатические группы, а также атом водорода.

Показано, реакция сульфоксида **73** с фенолятом натрия приводит с хорошим выходом к (дифторметил)[2,3,5,6-тетрафтор-4-(феноксифенил)сульфоксиду (**126**) (Схема 116) [90]. Необходимый для реакции  $\text{PhONa}$  получался при добавлении фенола к водному раствору  $\text{NaOH}$ .

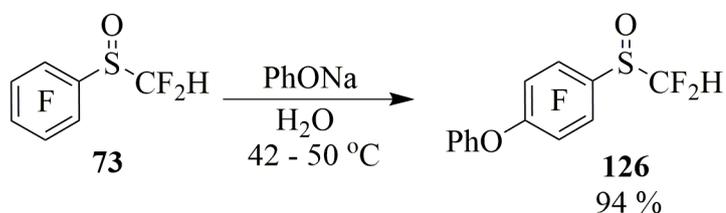


Схема 116. Получение арена **126**

При взаимодействии сульфоксида **73** с пентафторфенолятом калия (**127**) образуется (дифторметил)[4-пентафторфенокси-2,3,5,6-тетрафторфенил]сульфоксид (**128**) (Схема 117).

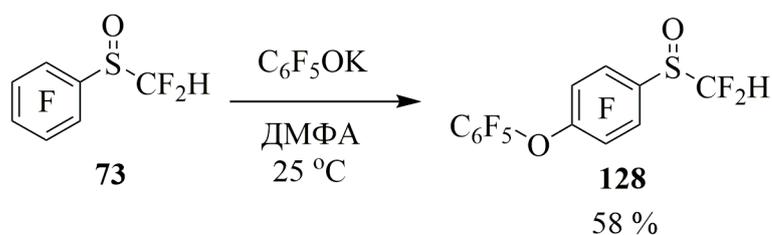


Схема 117. Получение арена **128**

Нами исследовано также взаимодействие соединения **73** с простейшим представителем алифатических О-нуклеофилов - метилатом натрия. Показано, что в данной реакции происходит замещение атома фтора в положении 4 полифторированного ароматического кольца, что приводит к образованию (дифторметил)[4-метокси-2,3,5,6-тетрафторфенил]сульфоксида (**129**) [90] с хорошим выходом (Схема 118).

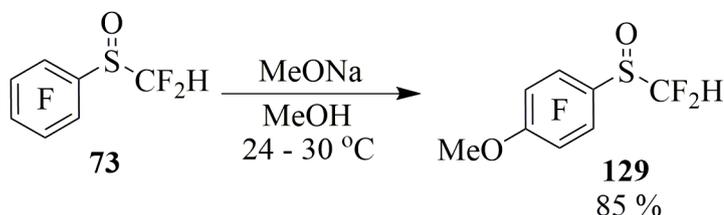


Схема 118. Получение арена **129**

Исследовано взаимодействие сульфоксида **73** с NaOH в водном ацетонитриле (78%). Неожиданно оказалось, что продуктом данной реакции является 1,2,3,4,5-пентафторбензол (**130**), извлечённый из органического слоя гетерофазной системы (Схема 119) [90].

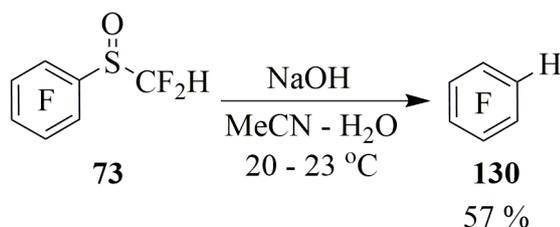


Схема 119. Взаимодействие сульфоксида **73** с NaOH

Возможная схема образования данного соединения рассмотрена в разделе 2.2.2.4. Продуктов замещения атомов фтора в ароматическом кольце практически не наблюдается. В результате данной реакции, согласно данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$  водного слоя реакционной смеси, образуется также дифторметилсульфинат натрия (**131**). Строение данного соединения было подтверждено добавлением заведомого образца указанной соли, полученной согласно [91] к полученной водной фазе.

Таким образом можно сказать, что взаимодействие соединения **73** с различными нуклеофильными реагентами в полярных растворителях приводит к замещению атома фтора в

положении 4 ароматического кольца. В определенных условиях, тем не менее, наблюдается атака нуклеофила и по другим реакционным центрам соединения **73**.

### 2.2.2. Взаимодействие 4-замещенных (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с нуклеофильными агентами.

В предыдущем разделе было показано, что основным направлением реакций сульфоксида **73** с нуклеофилами является замещение атома фтора в положении 4 полифторированного кольца. В связи с этим представляло интерес изучение превращений (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов, содержащих в положении 4 ароматического кольца заместитель, препятствующий нуклеофильному замещению по этому положению, и в частности влияния такого заместителя на ориентацию в реакциях нуклеофильного замещения. Интерес представляло также изучение влияния заместителя в реакциях таких сульфоксидов с гидроксидом натрия.

Для такого рода исследования целесообразным казалось использование сульфоксидов, содержащих в положении 4, например, атом водорода (арен **75**), электроноакцепторную (арен **114**), а также донорную группировку (арен **129**).

#### 2.2.2.1. Взаимодействие 4-замещенных (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с этил-2-цианоацетатом как C-нуклеофилом

В качестве C-нуклеофила в работе был использован этил-2-цианоацетат (**122**) способный под действием оснований достаточно легко [92] давать соответствующий анион.

Показано, что реакции сульфоксидов **75**, **114** и **129** с соединением **122** в присутствии  $K_2CO_3$  привели к замещению фтора в положении 2 полифторированного ароматического кольца, в результате были получены этил-2-циано-2-{2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифторфенил}ацетат (**132**), этил-2-циано-2-{2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифтор-5-(трифторметил)фенил}ацетат (**133**) и этил-2-циано-2-{2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифтор-5-метоксифенил}ацетат (**134**) соответственно (Схема 120) с хорошими выходами [93].

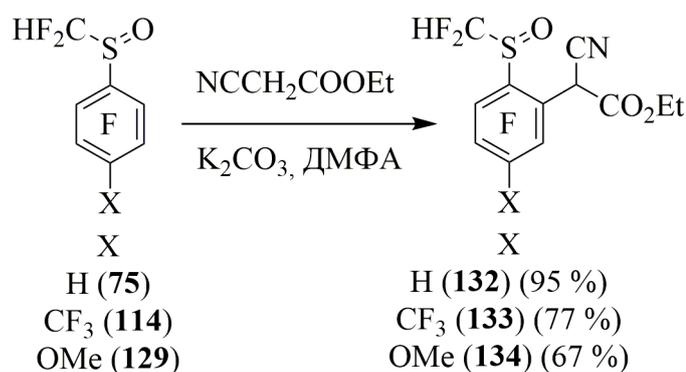


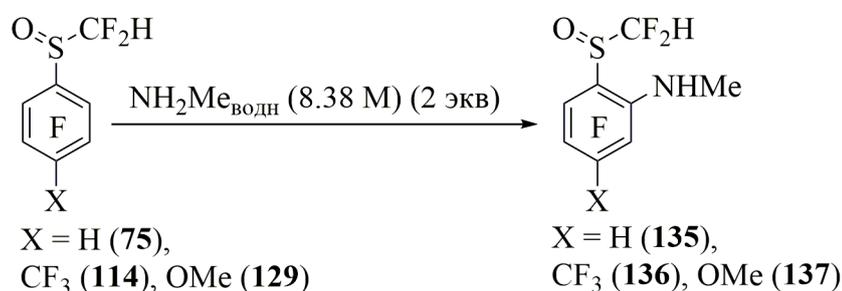
Схема 120. Взаимодействие 4- $\text{XC}_6\text{F}_4\text{S}(\text{O})\text{CF}_2\text{H}$  с эфиром **122**

Других продуктов ароматического замещения в данных реакциях практически не обнаружено.

### 2.2.2.2. Реакции с N-нуклеофилами

Изучено взаимодействие 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с простейшими представителями алифатических N-нуклеофилов.

Показано, что реакции сульфоксидов **75**, **114** и **129** с водным метиламином в различных растворителях протекают схожим образом с замещением атома фтора в *орто*-положении к сульфинильной группе, и таким образом были получены с хорошими выходами 2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифтор-*N*-метиланилин (**135**), 2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифтор-*N*-метил-5-(трифторметил)анилин (**136**) и 2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифтор-5-метокси-*N*-метиланилин (**137**) соответственно (Схема 121) [93].

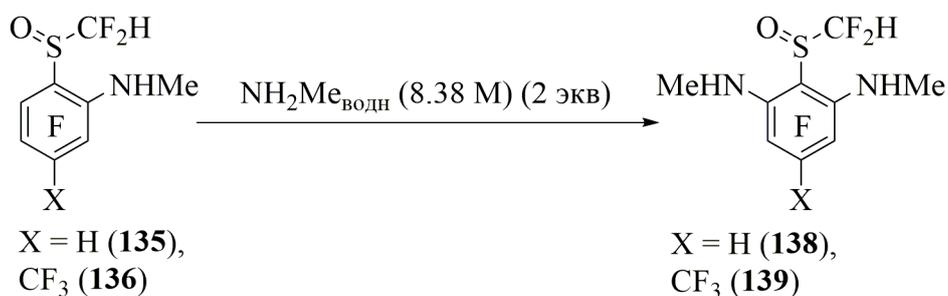


Субстрат	t, °C	Растворитель	Выход, %
<b>75</b>	25	MeCN	88
		Et <sub>2</sub> O	94
		Гексан/бензол (v/v 82/18)	93
<b>114</b>	25	MeCN	74
		Et <sub>2</sub> O	97
		Гексан/бензол (v/v 82/18)	95
<b>129</b>	50	MeCN	79
		Et <sub>2</sub> O	91
		Гексан/бензол (v/v 82/18)	96

Схема 121. Взаимодействие 4- $\text{XC}_6\text{F}_4\text{S}(\text{O})\text{CF}_2\text{H}$  с метиламином

Второй эквивалент метиламина необходим для связывания выделяющего в процессе HF.

Анилины **135** и **136** в более жёстких условиях способны далее реагировать с метиламином, в результате чего происходит замещение второго атома фтора, находящегося в *орто*-положении к сульфинильной группе и, таким образом, были получены 2-[(дифторметил)сульфинил]-4,6-дифтор-*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>3</sup>-диметилфенилен-1,3-диамин (**138**) и 2-[(дифторметил)сульфинил]-4,6-дифтор-*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>3</sup>-диметил-5-(трифторметил)фенилен-1,3-диамин (**139**) соответственно (Схема 122).



Субстрат	t, °C	Растворитель	Выход, %
135	110	MeCN	79
		Et <sub>2</sub> O	95
		Гексан/PhH (v/v 82/18)	94
136	80	MeCN	84
		Et <sub>2</sub> O	96
		Гексан/PhH (v/v 82/18)	90

Схема 122. Получение диаминов **138** и **139**

В случае анилина **137**, содержащего электронодонорный заместитель, реакция сопровождается сильным осмолением, что сделало невозможным идентификацию и выделение продуктов.

Взаимодействие сульфоксида **114** с водным аммиаком, являющимся более слабым нуклеофилом по сравнению с метиламином, в ацетонитриле преимущественно приводит к образованию 2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифтор-5-(трифторметил)анилина (**140**). При этом в качестве побочного продукта образуется 1,2,4,5-тетрафтор-3-(трифторметил)бензол (**141**), образование которого, по-видимому, связано со взаимодействием аммиака и воды, в результате чего в реакционной среде появляется гидроксид-анион (Схема 123).

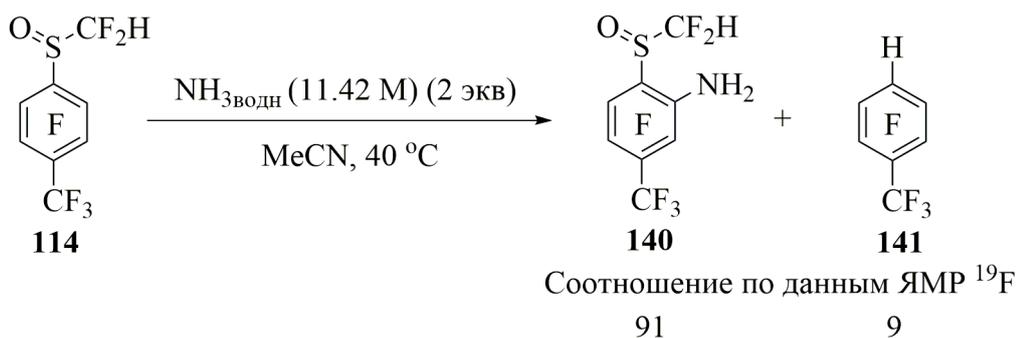
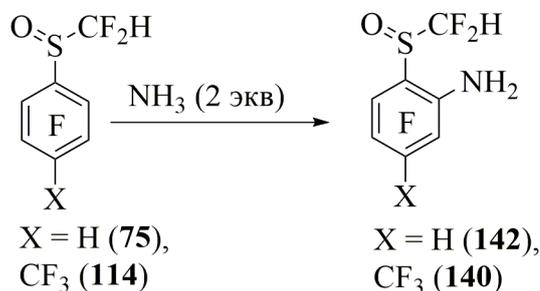


Схема 123. Взаимодействие сульфоксида **114** с  $\text{NH}_3_{\text{водн}}$

Для того, чтобы исключить влияние воды на протекание процесса, мы проводили реакции соединений **75**, **114** и **129** с аммиаком в безводных средах с использованием его растворов в подходящем растворителе. Такие растворы (0.41 М в MeCN, 0.30 М в Et<sub>2</sub>O и 0.12 М в смеси гексан : PhH (v/v 82 : 18)) были получены конденсацией сухого газообразного аммиака в указанную среду.

Показано, что при взаимодействии сульфоксидов **75** и **114** с аммиаком в MeCN или смеси гексан : PhH были получены исключительно 2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифторанилин (**142**) и анилин **140** соответственно (Схема 124) [93]. Гидропроизводных полифтораренов в реакционных смесях обнаружено не было.



Субстрат	t, °C	Растворитель	Выход, %
<b>75</b>	90	MeCN	81
	110	Гексан/PhH (v/v 82/18)	94
<b>114</b>	60	MeCN	70
	80	Гексан/PhH (v/v 82/18)	97

Схема 124. Взаимодействие сульфоксидов **75** и **114** с  $\text{NH}_3$  безводн.

Однако в случае метоксипроизводного **129** при взаимодействии его с аммиаком в ацетонитриле наблюдалось образование не только 2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифтор-5-метоксианилина (**143**), но и метиланилина **137**, а также 4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафторфенола (**144**) (Схема 125) [93].

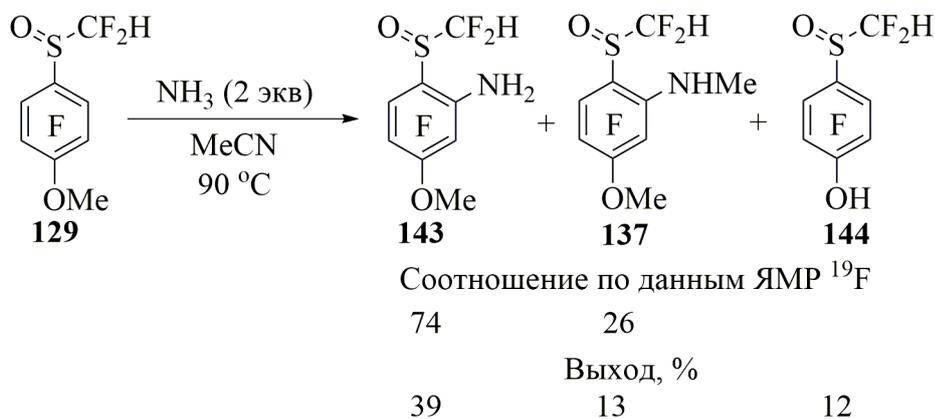
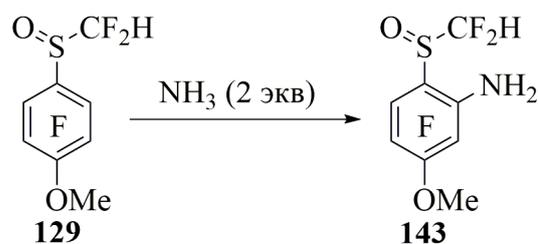


Схема 125. Взаимодействие арена **129** с  $\text{NH}_3$  в MeCN

Полученный результат свидетельствует о том, что арен **129** выступает в данном процессе в качестве метилирующего агента. Стоит отметить, что анизолы, содержащие в ароматическом кольце акцепторные заместители, могут превращаться в соответствующие фенолы под действием N- и S-нуклеофилов [94, 95]

В то же время при проведении такой реакции в неполярных растворителях получается только анилин **143** (Схема 126).



Растворитель	t, °C	Выход, %
Et <sub>2</sub> O	90	90
гексан/PhH	110	89

Схема 126. Взаимодействие арена **129** с NH<sub>3</sub> в неполярных средах

### 2.2.2.3. Взаимодействие 4-замещенных (диформетил)(полифторарил)сульфоксидов с О-нуклеофилами

#### 2.2.2.3.1. Реакции с ароматическими О-нуклеофилами

Реакционная способность сульфоксида **75** при взаимодействии его с фенолятом натрия оказалась невысока, тем не менее в условиях, аналогичных реакции соединения **73** с данным нуклеофилом (Схема 116), при полуконверсии исходного соединения в реакционной смеси были обнаружены (диформетил)[3,5,6-трифтор-2-феноксифенил]сульфоксид (**145**) наряду с незначительными количествами [{2-[(диформетил)сульфинил]-4,6-дифтор-1,3-фенилен}бис(окси)]добензола (**146**) и 1,2,4,5-тетрафторбензола (**147**). Образование последнего можно объяснить наличием в реакционной среде гидроксид-аниона, который появляется в результате гидролиза PhONa (Схема 127) [88].

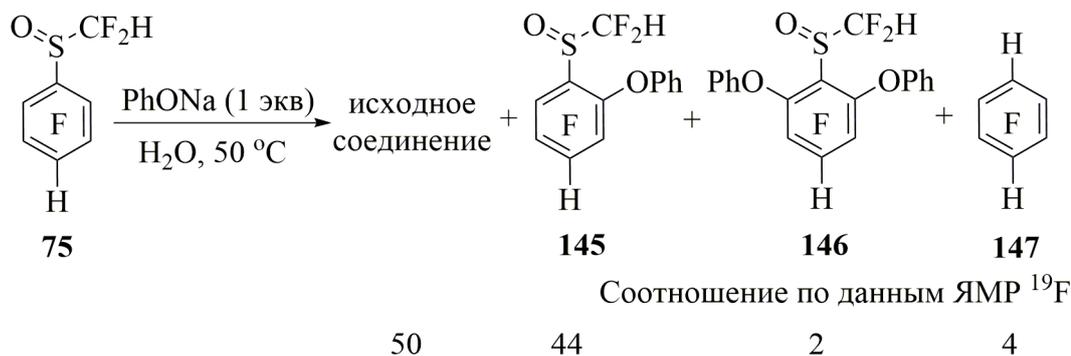


Схема 127. Взаимодействие сульфоксида **75** с PhONa в воде.

В похожих условиях сульфоксид **114** даёт смесь, состоящую из исходного соединения, (диформетил)[3,5,6-трифтор-4-(трифторметил)-2-феноксифенил]сульфоксида (**148**) в качестве основного продукта, а также 2,6- и 2,5-бисфеноксипроизводных - [{2-[(диформетил)сульфинил]-4,6-дифтор-5-(трифторметил)-1,3-фенилен}бис(окси)]добензола (**149**) и [{2-[(диформетил)сульфинил]-3,6-дифтор-5-(трифторметил)-1,4-фенилен}бис(окси)]добензола (**150**). В реакционной смеси было также обнаружено

гидропроизводное **141**, образование которого можно объяснить аналогично образованию арена **147** в предыдущем превращении (Схема 128) [88].

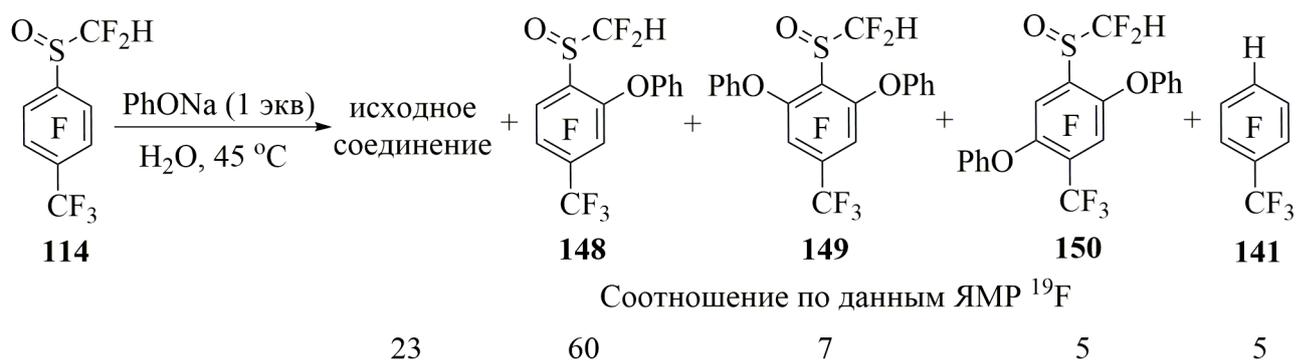
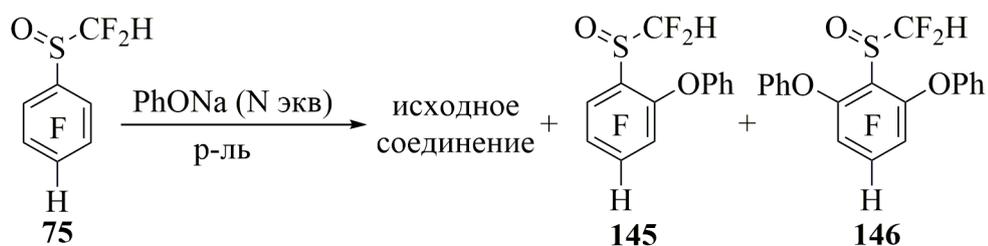


Схема 128. Взаимодействие сульфоксида **114** с PhONa в воде.

Для того, чтобы избежать образования гидропроизводных полифтораренов как побочных продуктов, необходимо было изучить поведение сульфоксидов **75** и **114** в реакции с фенолятом натрия в безводных средах. Помимо этого, необходимо было выяснить возможность изменения соотношения продуктов **145**, **146** и **148-150** в зависимости от полярности среды. Безводный PhONa нами был получен добавлением фенола к суспензии NaN в соответствующем растворителе, полученная масса затем добавлялась к раствору сульфоксида.

Показано, что сульфоксид **75** реагирует с 1 эквивалентом фенолята натрия в смеси гексан-бензол (82 : 18 v/v) при кипячении с образованием монофеноксипроизводного **145** в качестве основного продукта наряду с 2,6-дифеноксипроизводным **146**, при этом остается непрореагировавшим исходное соединение. Добавление бензола необходимо для полного растворения исходного сульфоксида. Аналогичные смеси были получены при проведении реакции в PhH или MeCN при нагревании до 65 °C, либо в Et<sub>2</sub>O при кипячении (Схема 129). Стоит отметить, что в данном случае образования соединений, изомерных арены **146**, не наблюдалось. Взаимодействие сульфоксида **75** с 2 эквивалентами фенолята натрия даёт исключительно бисфеноксипроизводное **146** (Схема 129) [96].



N	Р-ль	t, °C	Соотношение по данным ЯМР <sup>19</sup> F		
1	гексан-PhH 82 : 18 v/v	кип	19	61	20
1	PhH	65	19	58	23
1	Et <sub>2</sub> O	кип	19	66	16
1	MeCN	65	15	66	19
2	MeCN	65	-	-	100

Схема 129. Взаимодействие сульфоксида **75** с PhONa

Взаимодействие сульфоксида **114**, содержащего в качестве заместителя электроноакцепторную трифторметильную группу, с 1 эквивалентом фенолята натрия в неполярных средах привело к образованию смесей, состоящих из исходного соединения, монофеноксипроизводного **148** и 2,6-бисфеноксипроизводного **149**. Различное содержание бензола не оказывало сильного влияния на соотношение продуктов реакции (Схема 130). Действие фенолята натрия на соединение **114** в Et<sub>2</sub>O при комнатной температуре, либо охлаждении до -25 °C приводит к аналогичным соотношениям аренов **114**, **148** и **149** (Схема 130). Таким образом, во всех перечисленных случаях образование монофеноксипроизводного **148** сопряжено с образованием дифеноксипроизводного **149**, однако, в отличие от примера на Схеме 128, другие дифеноксипроизводные не образуются. Дополнительно было установлено, что в реакции сульфоксида **114** с 2 эквивалентами фенолята натрия в Et<sub>2</sub>O единственным продуктом реакции является арен **149** (Схема 130) [96].



N	Р-ль	t, °C	Соотношение по данным ЯМР <sup>19</sup> F		
1	гексан-PhН 93 : 7 v/v	25	17	64	18
1	гексан-PhН 82 : 18 v/v	25	16	61	23
1	PhН	25	18	56	25
1	Et <sub>2</sub> O	25	12	67	20
1	Et <sub>2</sub> O	-25	18	67	16
2	Et <sub>2</sub> O	30	-	-	100

Схема 130. Взаимодействие сульфоксида **114** с PhONa в неполярных растворителях

В то же время, взаимодействие сульфоксида **114** с фенолятом натрия в полярном ацетонитриле наряду с образованием соединений **148** и **149** даёт также, как и при реакции в воде (Схема 127), в небольшом количестве аренов **150** (Схема 131). При использовании в такой реакции 2 эквивалентов фенолята натрия удалось добиться полной конверсии сульфоксида **114** в смесь бисфеноксипроизводных **149** и **150** в соотношении 64:36 (Схема 131) [96].

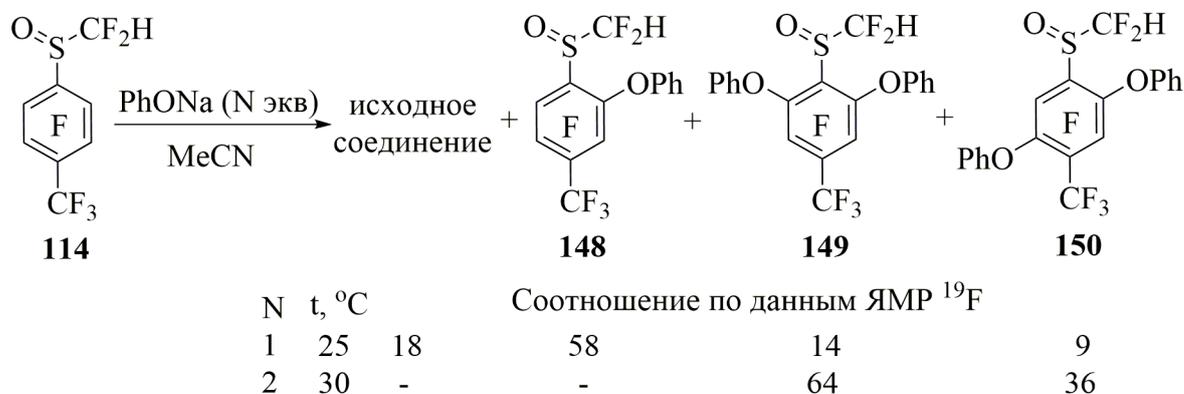


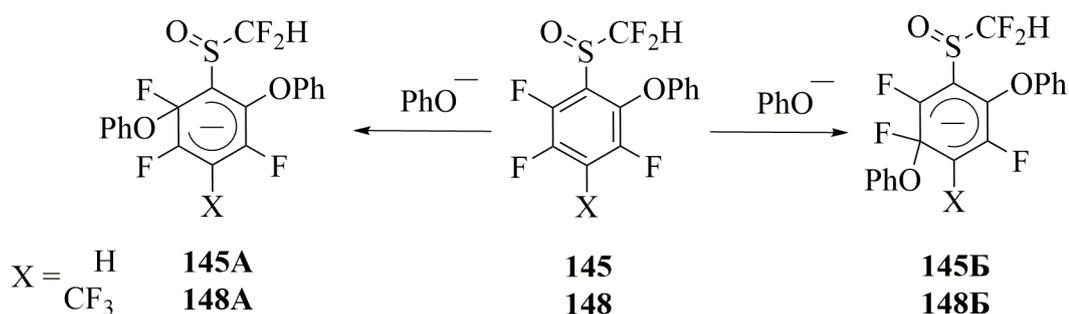
Схема 131. Взаимодействие сульфоксида **114** с PhONa в MeCN

Таким образом в реакциях сульфоксидов **75** и **114** с фенолятом натрия в безводных средах ни в одном случае гидропроизводные не образуются, что даёт возможность говорить, что образование таких соединений (Схема 127, 128) было обусловлено взаимодействием исходных сульфоксидов с гидроксид-анионом, который появляется в результате гидролиза фенолята натрия.

В экспериментах, приведённых на Схемах 127-131 исходные сульфоксиды (**75** и **114**) и монофеноксипроизводные (**145** и **148**) показывают близкую реакционную способность, что



таким комплексам, однако с учётом постулата Хэммонда, данную задачу можно упростить до сравнения энергий  $\sigma$ -комплексов. Было проведено сравнение энергий  $\sigma$ -комплексов, полученных при атаке положений 6 и 5 сульфоксидов **145** (**145А** и **145Б**) и **148** (**148А** и **148Б**). Согласно квантово-химическим расчётам (DFT, B3LYP 6-31G(d))<sup>\*</sup> [97], проведённых с учётом влияния среды, атака фенолят-анионом положения 6 соединения **145** на  $\sim 5$  ккал/моль более выгодна, чем атака положения 5. В то же время, согласно расчетам, энергии  $\sigma$ -комплексов **А** и **Б** из арена **148** близки (Схема 133). Таким образом, реакция сульфоксида **145** должна приводить только к арену **146**, а реакция соединения **148** – к смеси бисфеноксипроизводных **149** и **150** в любых растворителях [96].



X	$\Delta E^a$ , ккал/моль				
	газовая фаза	гексан	PhH	Et <sub>2</sub> O	MeCN
H	5.32	5.26	5.53	5.10	5.09
CF <sub>3</sub>	0.11	0.06	-0.05	-0.20	-0.34

<sup>a</sup> Разница посчитана как:  $\Delta E = E(\text{Б}) - E(\text{А})$

Схема 133. Квантово-химические расчёты устойчивости  $\sigma$ -комплексов<sup>1</sup>.

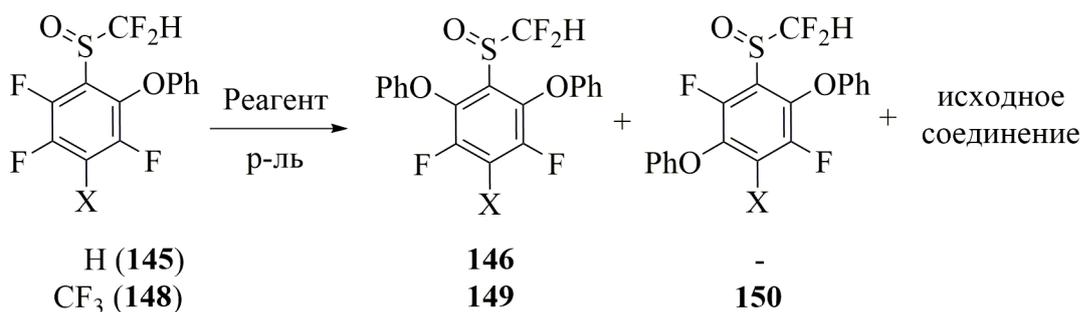
Поскольку расчеты проводились в предположении, что с субстратом реагирует чистый фенолят-анион, не было изучено влияние катиона на направление протекания реакции. Степень диссоциации PhONa в апротонных растворителях зависит от возможности сольватации катиона натрия, представляется, что в неполярных средах такая сольватация является весьма слабой. Таким образом можно предположить, что в реакцию с сульфоксидом вступает PhONa в виде ионной пары, а не фенолят-аниона, в связи с чем, вероятно, на направление реакции может влиять координация атома натрия с молекулой сульфоксида. Для подтверждения вышесказанного, необходимо было провести реакции сульфенилбензолов **145** и **148** с таким источником фенолят-аниона, в котором катион в значительно меньшей степени мог бы ассоциироваться с фенолят-анионом нежели катион натрия. Таким катионом является,

<sup>1</sup> Квантово-химические расчёты были выполнены канд. хим. наук Андреевым Р.В.

например, катион алкиламмонийного типа, в котором положительный заряд экранируется алкильными группами.

Для генерации такого типа реагента был использован процесс ионизации фенола под действием азотистого основания. В качестве последнего применялся ДБУ, являющийся сильным основанием и при этом достаточно слабым нуклеофилом. Показано, что взаимодействие сульфоксида **145** с фенолом в присутствии ДБУ в PhH или MeCN даёт исключительно арен **146**. Однако в случае сульфоксида **148** арены **149** и **150** были получены в соотношении 72 : 28 и 64 : 36 в неполярных PhH и Et<sub>2</sub>O, и в эквимолярном количестве в случае полярного MeCN.

В качестве другого реагента такого же типа использовался бензилтриэтиламмоний фенолят, полученный взаимодействием PhONa с ТЭБАХ. Проведение реакций с этим реагентом в обычных условиях давало значительное осмоление реакционной массы. В этой связи реакции проводились при пониженной температуре и с недостатком данной соли. Взаимодействие сульфоксида **148** с 0.45 экв. [NBnEt<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[OPh]<sup>-</sup> в Et<sub>2</sub>O привело к образованию аренов **149** и **150** в соотношении 28 : 13, в то же время реакция с 0.30 экв. [NBnEt<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[OPh]<sup>-</sup> дала указанные бисфеноксипроизводные в одинаковых количествах. (Схема 134) [96].



Субстрат	Реагент	Р-ль	t, °C	Соотношение согласно ЯМР <sup>19</sup> F		
<b>145</b>	ДБУ/PhOH	PhH	60	100	-	-
<b>145</b>	ДБУ/PhOH	MeCN	60	100	-	-
				Соединения: <b>149</b> <b>150</b> <b>148</b>		
<b>148</b>	ДБУ/PhOH	PhH	25	72	28	-
<b>148</b>	ДБУ/PhOH	Et <sub>2</sub> O	25	64	36	-
<b>148</b>	[NBnEt <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> [OPh] <sup>-</sup> *	Et <sub>2</sub> O	-25	28	13	58
<b>148</b>	ДБУ/PhOH	MeCN	30	50	50	-
<b>148</b>	[NBnEt <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> [OPh] <sup>-</sup> **	MeCN	-30	14	14	72

\*Было использовано 0.45 экв [NBnEt<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[OPh]<sup>-</sup>\*\*

\*\*Было использовано 0.30 экв [NBnEt<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[OPh]<sup>-</sup>\*\*

Схема 134. Взаимодействие сульфоксидов **145** и **148** с фенолятами аммония

На основании полученных данных мы предположили, что селективное образование соединения **149** в реакциях с фенолятом натрия в неполярных растворителях можно объяснить специфическим взаимодействием между реагентами в неполярном растворителе через координацию атома натрия с кислородом дифторметилсульфинильной группы как показано ниже (Схема 135). Такая ассоциация, по-видимому, способствует атаке фенолят-ионом атома углерода в положении 6 соединения **148** с образованием  $\sigma$ -комплекса **148А**. Затем происходит расщепление связи C(6)-F, давая соединение **149** и выпадающий в осадок NaF. Аналогичные схемы были ранее предложены для объяснения образования 2-замещенных производных в реакции пентафторпиридина с оксиматами натрия а также образования *орто*-производных при взаимодействии пентафторфенилцинкбромида с пентафторнитробензолом [98, 99].

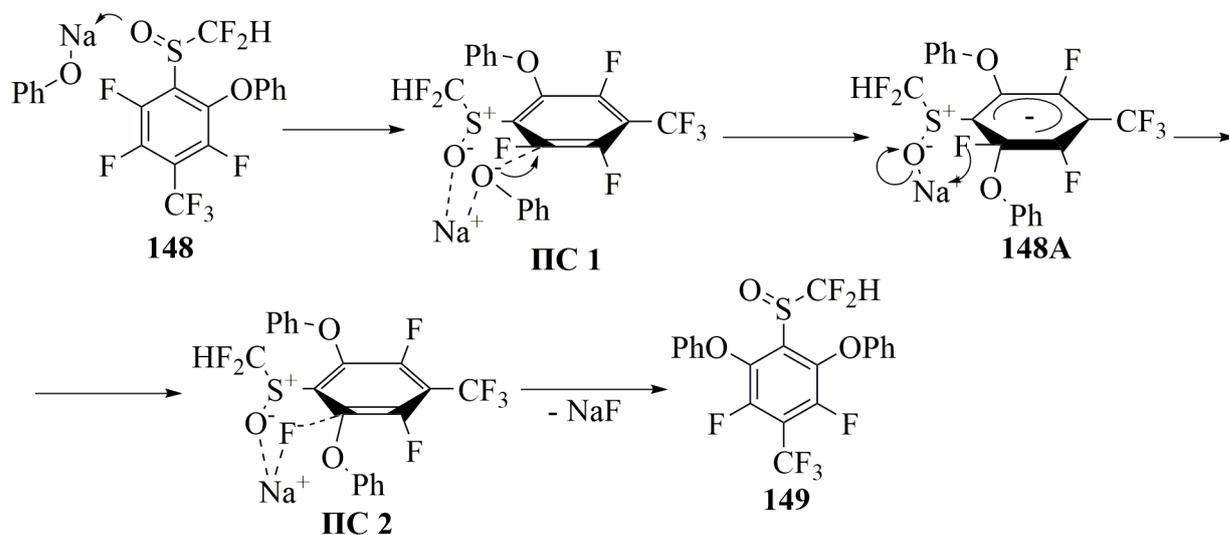


Схема 135. Возможная схема образования сульфоксида **149**

Нами исследовано взаимодействие с PhONa еще одного функционального производного соединения **73**, содержащего акцепторную пентафторфенилсульфинильную группу в положении 4, – биссульфида **118**. В этой реакции при кипячении в PhH и MeCN были получены мультикомпонентные смеси. По причине сложности анализа полученных смесей методом ЯМР, а также недостаточной термической стабильности компонентов, что исключало возможность применения метода ГХ-МС, полученные реакционные смеси подвергались действию ацетилхлорида, в результате чего сульфинильные группы продуктов реакции были восстановлены в сульфанильные. Для того, чтобы предотвратить хлорирование фенокси групп, к реакционным смесям добавлялся толуол, при этом фиксировалось образование бензилхлорида. Контрольный эксперимент по восстановлению **118** дал сульфид **117** с 92 % выходом (Схема 136).

Восстановление реакционной массы, полученной в результате реакции соединения **118** с PhONa в MeCN, привело к смеси, содержащей (дифторметил){2,3,5,6-тетрафтор-4-[(2,3,5,6-

тетрафтор-4-феноксифенил)тио]фенил}сульфан (**151**), как основной компонент, (дифторметил)(2,3,5,6-тетрафтор-4-феноксифенил)сульфан (**152**) и бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-феноксифенил)сульфан (**153**), а также сульфид **117**, являющийся продуктом восстановления исходного соединения, и в незначительном количестве (дифторметил){2,3,5-трифтор-4-[(перфторфенил)тио]-6-феноксифенил}сульфан (**154**) (Схема 136) [96].

Проведение реакции в PhH с последующим восстановлением привело к образованию смеси, содержащей помимо сульфида **117**, монофеноксипроизводное **154** в качестве основного продукта, а также дифеноксипроизводные (дифторметил){3,5-дифтор-4-[(перфторфенил)тио]-2,6-дифеноксифенил}сульфан (**155**) и (дифторметил){2,5-дифтор-4-[(перфторфенил)тио]-3,6-дифеноксифенил}сульфан (**156**) (Схема 136) [96].

Строение соединений **151** - **156** было подтверждено методом встречного синтеза (Раздел 2.4.2). Выход продуктов был рассчитан при помощи ЯМР  $^{19}\text{F}$  с использованием внутреннего стандарта.

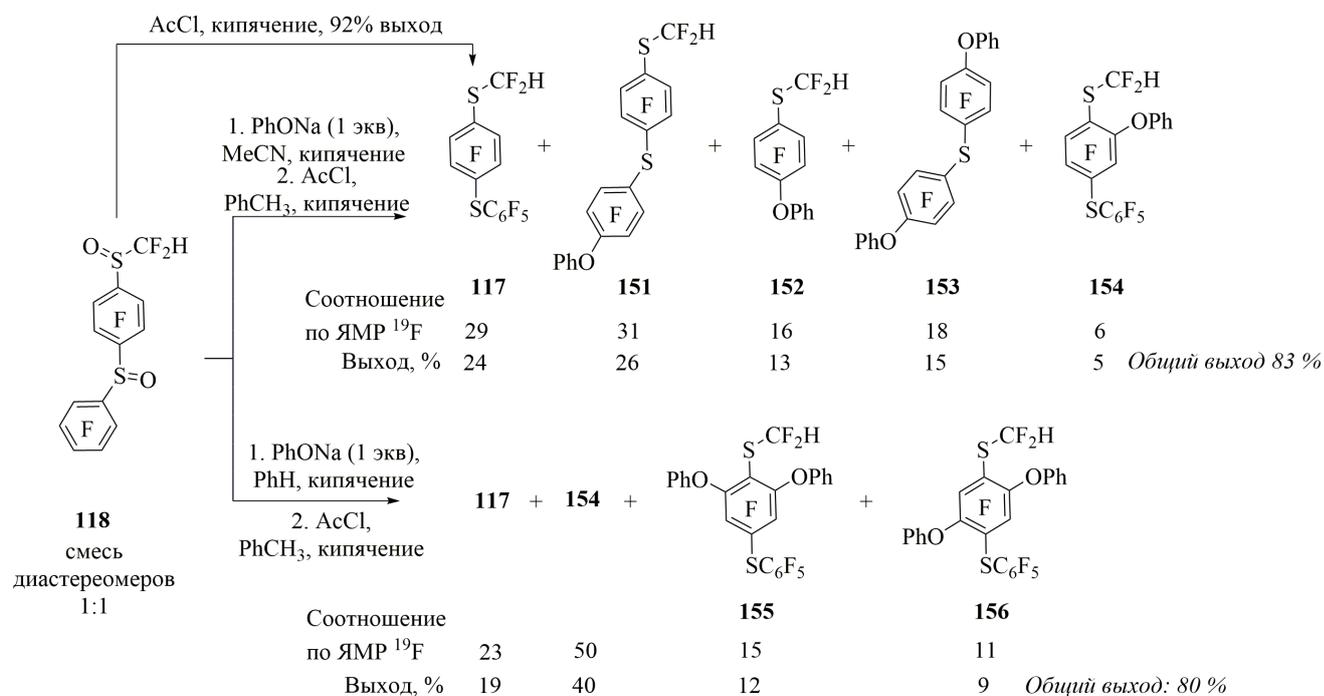


Схема 136. Взаимодействие биссульфида **118** с PhONa

На основании полученных данных можно сделать заключение, что при реакции в бензоле соединения **118** основным направлением реакции является замещение атома фтора, находящегося в орто-положении к S-O группе. Присутствие в реакционной массе соединения **155** в большем количестве по сравнению с соединением **156** может говорить о большей предпочтительности координации PhONa (см. схему 135) с дифторметилсульфинильной группой нежели с диарилсульфинильной, вероятно, вследствие стерических затруднений.

Дополнительным свидетельством в пользу такого предположения является наличие в смеси соединения **154** как основного продукта.

В случае реакции в полярном MeCN, основным направлением является замещение нуклеофугной группировки в пара-положении относительно сульфинильных групп, в частности замещение атома фтора (соединения **151** и **153**), что соответствует поведению незамещенного соединения **73**. Наблюдается также замещение обеих сульфинильных группировок (соединения **152** и **153**). Замещение в *орто*-положение относительно дифторметилсульфинильной группы протекает, в отличие от реакции в бензоле, в незначительной степени. Стоит отметить, что известен пример замещения сульфинильной группы гидроксид-анионом в аренах, содержащих в пара-положении нитро-группу [100].

Высокая реакционная способность 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов по отношению к фенолят-аниону позволила полагать, что такие сульфоксиды будут реагировать и с похожими по строению нуклеофилами, в частности с пентафторфенолят-анионом. Однако взаимодействие сульфоксида **114** с 1 экв. соли **127** в Et<sub>2</sub>O или PhH не идёт даже при кипячении. Тем не менее при проведении такой реакции в 1,4-диоксане при кипячении в течение 4 суток удалось получить смесь, состоящую из исходного соединения, (дифторметил)[(2-перфторфенокси)-3,5,6-трифтор-4-(трифторметил)фенил]сульфоксида (**157**) и 6,6'-[2-[(дифторметил)сульфинил]-4,6-дифтор-5-(трифторметил)-1,3-фенилен}бис(окси)]бис(1,2,3,4,5-пентафторбензола) (**158**) в соотношении 32 : 48 : 20 соответственно (Схема 137).

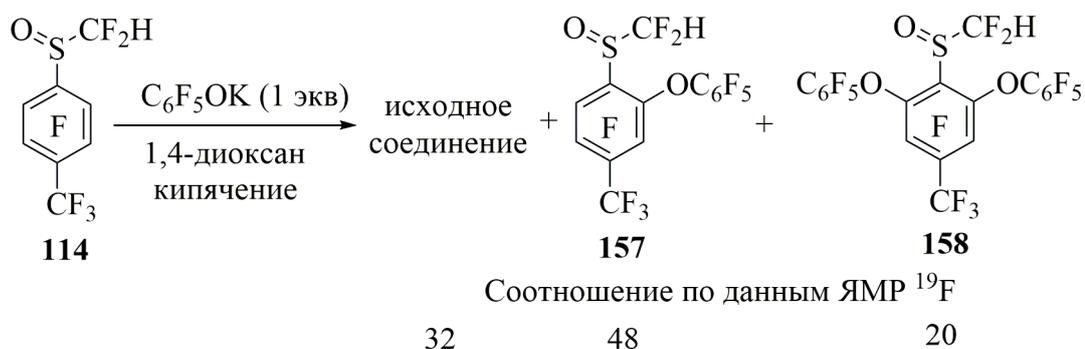


Схема 137. Взаимодействие сульфоксида **114** с C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>OK

Следует отметить, сульфоксид **75** не взаимодействует с C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>OK в подобных условиях, а проведение реакции в ДМФА при 130 °С сопровождается значительным осмолением реакционной смеси.

### 2.2.2.3.2. Реакции с гидроксидом натрия

В рамках данной работы нами были изучены реакции 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с гидроксидом натрия. Показано, что взаимодействие сульфоксида **114** с NaOH при комнатной температуре приводит к образованию арена **141** с хорошим выходом. В реакционной смеси по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  было зафиксировано образование соли **131**. Реакции сульфоксидов **75**, **126** и **129** с гидроксидом натрия в водном ацетонитриле протекали аналогично, однако при более высокой температуре, и также привели к расщеплению  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-S}$  связи с образованием бензола **147**, 1-фенокси-2,3,5,6-тетрафторбензола (**159**) и 1-метокси-2,3,5,6-тетрафторбензола (**160**) соответственно. В указанных реакционных смесях также был обнаружен сульфат **131** (Схема 138) [93].

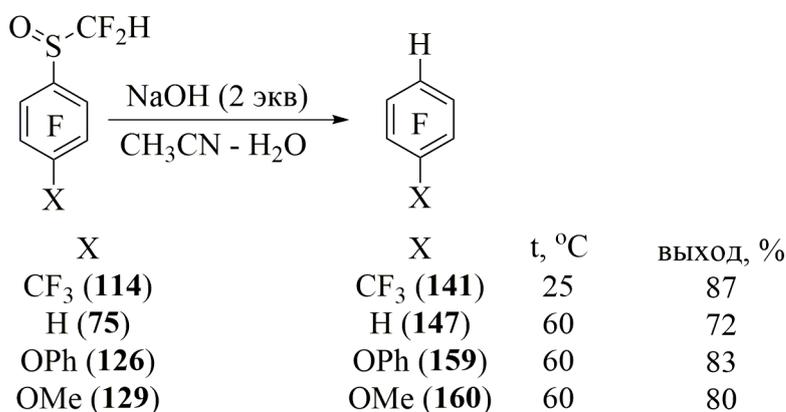


Схема 138. Взаимодействие 4- $\text{XC}_6\text{F}_4\text{SOCF}_2\text{H}$  с NaOH

Для проведения реакций 4-замещённых сульфоксидов, содержащих кислые атомы водорода, с гидроксидом натрия потребовалось 3 экв. щёлочи. Таким образом в случае 2-[4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафторфенил]тио]уксусной кислоты (**161**), а также кислоты **115** при комнатной температуре удалось получить 2-[(2,3,5,6-тетрафторфенил)тио]уксусную кислоту (**162**) и 2,3,5,6-тетрафторбензойную кислоту (**163**) соответственно (Схема 139). Аналогичная реакция в случае эфира **123**, содержащего кислый СН-протон в положении 2 алифатической группы, протекает при 60 °C с образованием этил-2-циано-2-(2,3,5,6-тетрафторфенил)ацетата (**164**). Сохранение сложноэфирной группировки в таком эфире обусловлено, по всей видимости, влиянием отрицательного заряженного атома углерода в положении 2 (Схема 139). Во всех реакционных смесях также было зафиксировано наличие сульфата **131** [93].

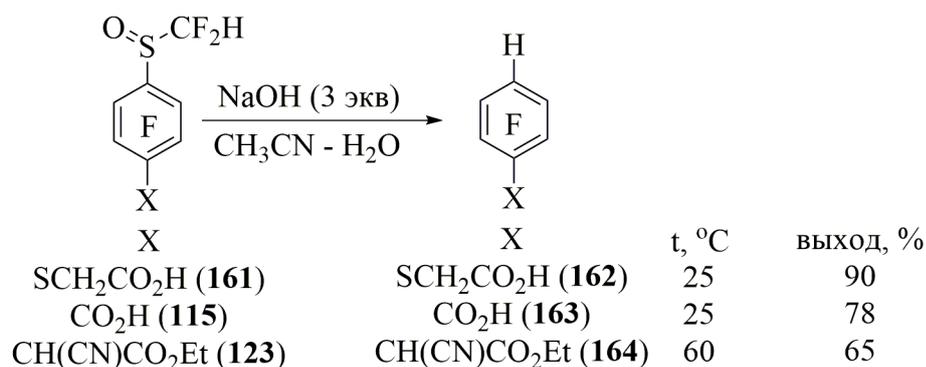


Схема 139. Взаимодействие сульфоксидов **161**, **115** и **123** с NaOH

В то же время в реакции эфира **116** с NaOH происходит расщепление как C<sub>Ar</sub>-S связи, так и сложноэфирной группировки, что дает кислоту **163** (Схема 140) [93].

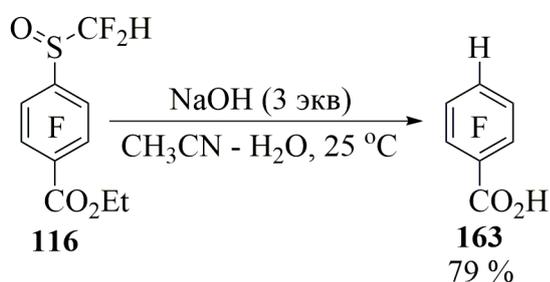


Схема 140. Взаимодействие эфира **116** с NaOH

Таким образом, нами на широком круге соединений было показано, что взаимодействие (дифторметил)(полифтоторарил)сульфоксидов с гидроксидом натрия в водном ацетонитриле является достаточно общим методом замещения сульфинильной группы на атом водорода вне зависимости от строения заместителя в положении 4. В свете полученных результатов представляло интерес использовать данное превращение с целью получения полифтоароматических гидропроизводных, доступных только в многостадийных превращениях с участием металлоорганических реагентов, которыми являются, к примеру, 1,2,3,4,5-пентафтор-6-(2,3,5,6-тетрафторфенокси)бензол (**165**) [101] и (перфторфенил)(2,3,5,6-тетрафторфенил)сульфан (**166**) [102]. Данные соединения были получены при взаимодействии сульфоксидов **128** и **121** с NaOH с хорошими выходами (Схема 141) [93].

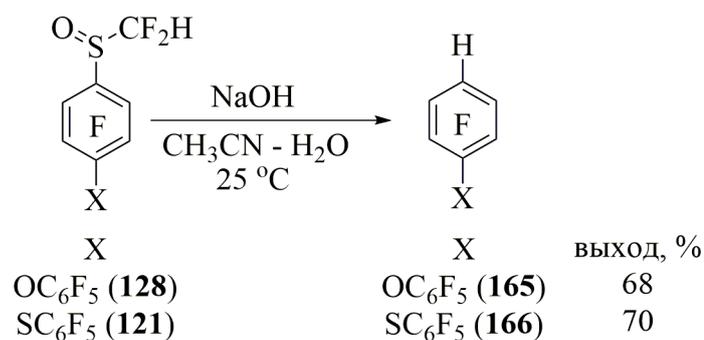
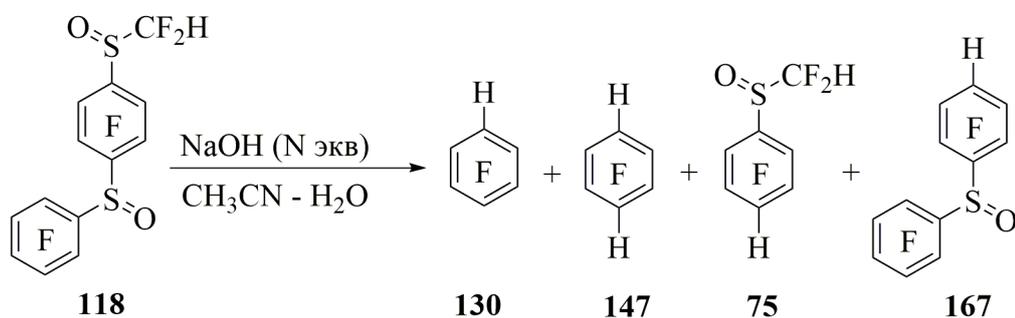


Схема 141. Получение аренов **165** и **166**.

Представляло интерес исследовать также поведение соединения **118**, содержащего 2 сульфонильные группы, в реакции с гидроксидом натрия. Показано, что при взаимодействии данного биссульфоксида с 1.2 экв NaOH при 25 °С была получена смесь арена **130** и сульфоксида **75**, наряду с (пентафторфенил)(2,3,5,6-тетрафторфенил)сульфоксидом (**167**) и ареном **147**. При увеличении количества NaOH до 2 эквивалентов в реакционной смеси присутствуют только соединения **75**, **130** и **147**, при этом соединение **130** является основным. Повышение температуры до 60 °С и увеличение времени протекания процесса приводит к аренам **130** и **147** в практически равном соотношении (Схема 142). Во всех реакционных смесях фиксировалось наличие сульфината **131** [93].



N	время, ч	t, °С	Соотношение по данным ЯМР <sup>19</sup> F			
1.2	5	25	38	1	49	13
2	3	25	50	17	33	-
2	6	60	51	49	-	-

Схема 142. Взаимодействие биссульфоксида **118** с NaOH

Возможные схемы образования гидропроизводных из (диформетил)(полифторарил)сульфоксидов под действием NaOH рассмотрены в разделе 2.2.2.4.

### 2.2.2.3.3. Реакции с метилатом натрия

Мы исследовали поведение 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов **75**, **114** и **129** с метилатом натрия как простейшим представителем алифатических О-нуклеофилов. В условиях реакции пентафторпроизводного **73** с этим реагентом (раздел 2.2.1.3), сульфоксид **114** дал смесь, содержащую в основном, неожиданно для нас, арен **141** и метилдифторметансульфинат (**168**). Содержание последнего ниже, чем арена **141**, что можно объяснить высокой реакционной способностью сульфиновых эфиров [103]. В реакционной смеси также присутствовали диметоксипроизводные – (дифторметил)[(2,6-диметокси-3,5-дифтор-4-(трифторметил)фенил)сульфоксид (**169**) и (дифторметил)[(2,5-диметокси-3,6-дифтор-4-(трифторметил)фенил)сульфоксид (**170**). Стоит отметить, что исходное соединение отсутствовало. При проведении такой реакции при 0 °С наряду с указанными продуктами образуется в заметном количестве монометоксипроизводное – (дифторметил)[(2-метокси-3,5,6-трифтор-4-(трифторметил)фенил)сульфоксид (**171**) (Схема 143) [88].

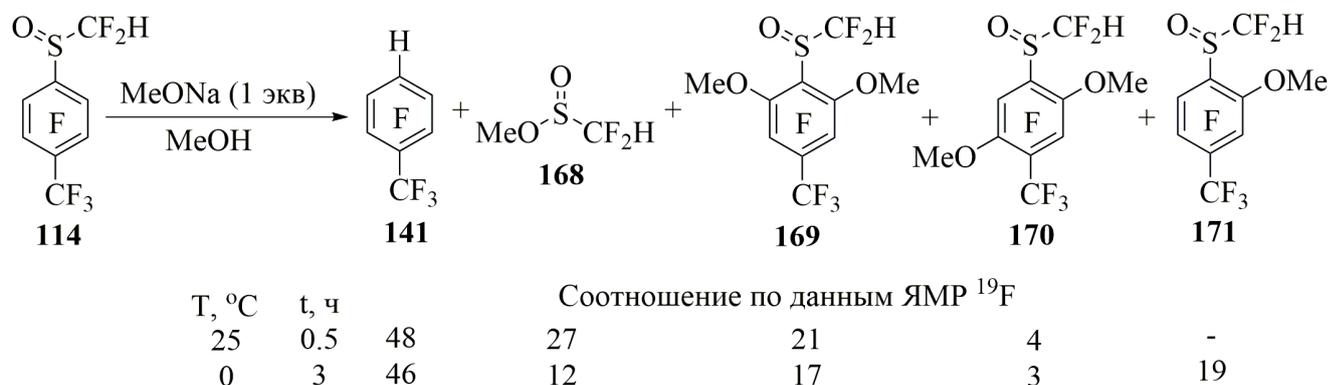
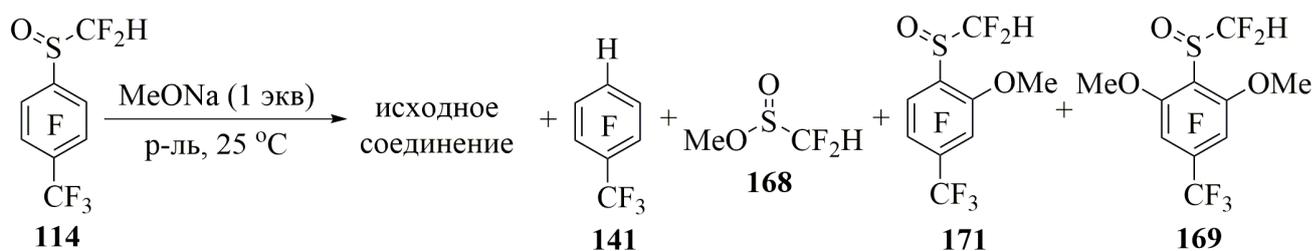


Схема 143. Взаимодействие сульфоксида **114** с MeONa в MeOH

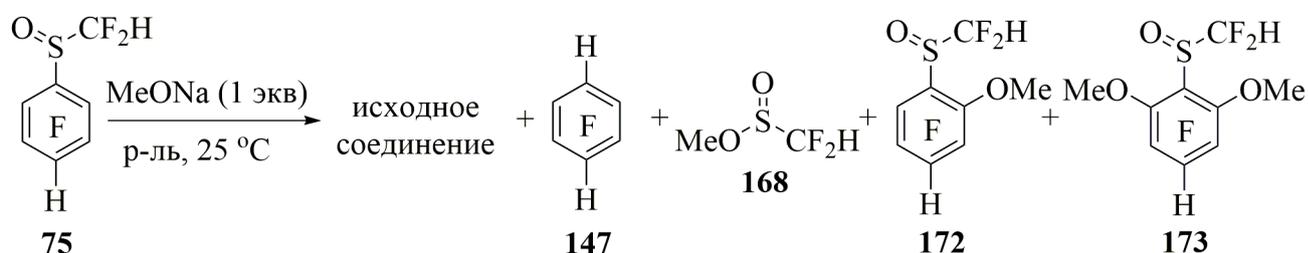
Наличие значительного количества бисметоксипроизводных **169** и **170** в сочетании с отсутствием исходного соединения в смеси даёт повод полагать, что источником нуклеофила является не только MeONa. Вероятно, в реакции принимает участие и растворитель. Для подтверждения данного предположения было исследовано протекание данной реакции в других средах. Оказалось, что в ацетонитриле образуется смесь, состоящая только из арена **141** и сульфината **168**. [93] При взаимодействии сульфоксида **114** с 1 экв. MeONa в менее полярных эфире или смеси гексан/бензол (v/v 82:18), помимо образования соединений **141** и **168**, в небольших количествах образуются метоксипроизводные **171** и **169** (Схема 144).



p-ль	t, мин		Соотношение по данным ЯМР <sup>19</sup> F			
			141	168	171	169
MeCN	10	-	53	47	-	-
Et <sub>2</sub> O	20	-	48	42	5	4
гексан/PhH (v/v = 82/18)	25	10	40	34	11	4

Схема 144. Взаимодействие сульфоксида **114** с MeONa

С целью выяснения влияния заместителя в положении 4 ароматического кольца на протекание данного процесса представляло интерес рассмотреть реакции других 4-замещённых сульфоксидов с метилатом натрия. Так, взаимодействие сульфоксида **75** с 1 экв MeONa характеризуется как разрывом C<sub>Ar</sub>-S связи с образованием арена **147** и сульфината **168**, так и замещением фтора с образованием (дифторметил)[(2-метокси-3,5,6-трифторфенил)сульфоксида (**172**) и (дифторметил)[(2,6-диметокси-3,5-дифторфенил)сульфоксида (**173**)] [93]. Необходимо отметить, что при понижении полярности растворителя доля продуктов замещения возрастает и они становятся основными компонентами реакционной массы. (Схема 145).

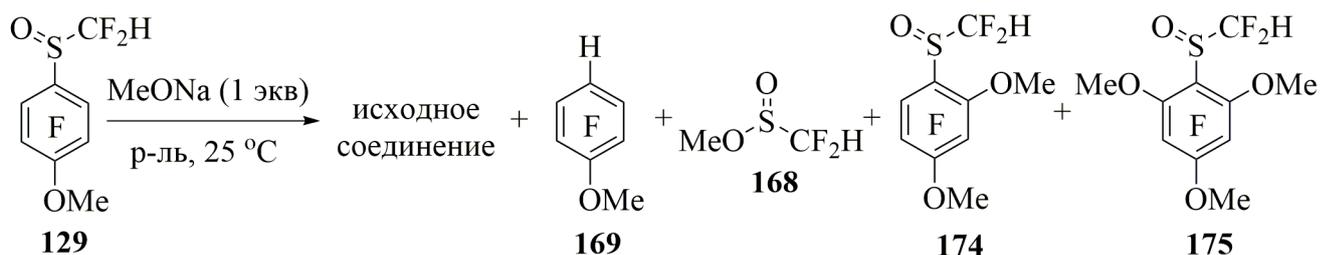


p-ль	t, ч		Соотношение по данным ЯМР <sup>19</sup> F			
			147	168	172	173
MeCN	1	3	46	40	10	1
Et <sub>2</sub> O	1.5	6	19	9	55	10
гексан/PhH (v/v = 82/18)	2	14	13	8	58	8

Схема 145. Взаимодействие сульфоксида **75** с MeONa

При взаимодействии сульфоксида **129**, содержащего донорный заместитель, в MeCN получена смесь, также содержащая в основном анизол **160** и сульфинат **168**, а также (дифторметил)[(2,4-диметокси-3,5,6-трифторфенил)сульфоксид (**174**) и (дифторметил)[(2,4,6-триметокси-3,5-дифторфенил)сульфоксид (**175**)] [93]. При проведении данной реакции в эфире

или смеси гексан/бензол превращение практически полностью протекает в сторону метоксипроизводных **174** и **175** (Схема 146).



р-ль	t, ч	Соотношение по данным ЯМР <sup>19</sup> F				
MeCN	2	3	43	35	17	3
Et <sub>2</sub> O	2.5	6	10	2	70	12
гексан/PhH (v/v = 82/18)	3	10	6	2	73	9

Схема 146. Взаимодействие сульфоксида **129** с MeONa

В целом можно заключить, что при взаимодействии 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с метилатом натрия происходит не только замещение атомов фтора в ароматическом кольце, но и замена дифторметилсульфинильной группы на водород. Доля последнего процесса возрастает при увеличении полярности растворителя, а также при повышении акцепторности полифторированного ароматического кольца. Возможные схемы образования гидропроизводных из 4-замещённых дифторметилсульфинилбензолов рассмотрены в следующем разделе.

#### 2.2.2.4. Об образовании гидропроизводных полифтораренов

Рассмотрим поведение (дифторметил)(пентафторфенил)сульфоксида **73** в реакциях с различными нуклеофилами. Согласно представленным в разделе 2.2 данным все реакции протекают по 4 положению фторированного кольца, за исключением реакции с NaOH, которая дает пентафторбензол (**130**). В целом поведение соединения **73** хорошо согласуется с литературными данными по реакционной способности пентафторбензальдегида (**176**). Известно, что альдегид **176** реагирует с жёсткими нуклеофилами, в частности с KOH [104, 105], по карбонильной группе, в то время как мягкие нуклеофилы атакуют полифторароматическое кольцо [105]. Взаимодействие октафторацетофенона (**177**) с KOH также протекает по карбонильной группе, что приводит к арену **130** [104]. Таким образом, можно предположить, что в случае (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов атом серы становится более жёстким центром, чем ароматическое кольцо, из-за наличия у него атома кислорода и акцепторной дифторметильной группы.

Метилат-анион также является достаточно жестким нуклеофилом, однако в монозамещенных полифторароматических соединениях атака нуклеофила в наибольшей степени осуществляется в *para*-положение относительно заместителя [89]. Протекание этого процесса значительно облегчается для акцепторных заместителей, каковым является (дифторметил)сульфинильная группа. Ввиду этого взаимодействие соединения **73** с метилатом натрия протекает по ароматическому кольцу.

В случае 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов *para*-положение фактически заблокировано для процесса нуклеофильного замещения, и, таким образом, возрастает возможность атаки заряженным нуклеофилом атома серы.

Образование гидропроизводных полифтораренов под действием гидроксида или метилата натрия можно представить следующей схемой (Схема 147).

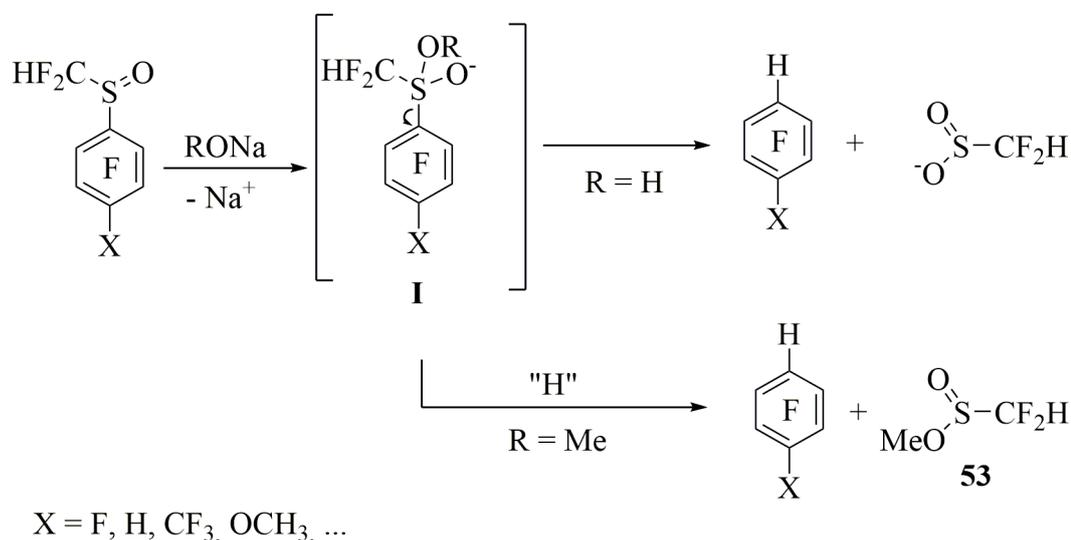


Схема 147. Возможная схема гидродесульфирования сульфоксидов действием NaOH и NaOCH<sub>3</sub>

При атаке молекулы полифторарена по атому серы образуется анион (I). Далее он распадается с образованием в конечном итоге полифторарена. Распад этого аниона с образованием дифторметана представляется значительно менее возможным ввиду значительной разницы рK<sub>a</sub> соответствующих C-H-кислот. Для дифторметана рK<sub>a</sub> = 35-41 [106], в то время как для пентафторбензола рK<sub>a</sub> = 23 [107]. В случае гидроксид-аниона процесс распада значительно облегчается за счет достаточно кислого атома водорода гидроксильной группы аниона (I), что делает его практически независимым от природы полифторированного ароматического кольца. Это предположение согласуется с экспериментальными данными, представленными в разделе 2.2.2.3.2.

В случае метилат-аниона на процесс распада аниона (I) возможно более заметное влияние природы ароматического кольца. Данное предположение подтверждается данными

раздела 2.2.3.3.3, из которых видно относительное увеличение количества гидропроизводного при повышении акцепторности ароматического кольца. При распаде в данном случае образуется сульфидат **168** и, также, соответствующий гидрополифторарен. Строение последнего, а также сульфидата **168** подтверждено данными ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  и МС.

Альтернативным процессом при взаимодействии метилата натрия с 4-замещёнными (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидами является нуклеофильное замещение атома фтора ароматического кольца. В малополярных растворителях протекание процесса в этом направлении может облегчаться за счет координации метилата натрия с атомом кислорода, которая должна способствовать атаке по *орто*-положениям ароматического кольца по схеме, аналогичной Схеме 135, представленной для фенолята натрия, что согласуется с экспериментальными данными (раздел 2.2.2.3.1).

Взаимодействие бисульфоксида **118** с NaOH в водном MeCN в первую очередь протекает по сульфонильной группе, находящейся между ароматическими кольцами, что, через образование промежуточных анионов **II** и **III**, давало сульфидат **IV** и карбанион **V**. Указанный сульфидат в водосодержащей среде, по всей видимости, нестабилен, по аналогии с подобными соединениями [108], и через промежуточное образование карбаниона **VI** даёт арен **130**. Протонирование карбаниона **V** даёт сульфоксид **75** (Схема 148). Разложение последнего до арена **147** можно представить по аналогии со Схемой 147.

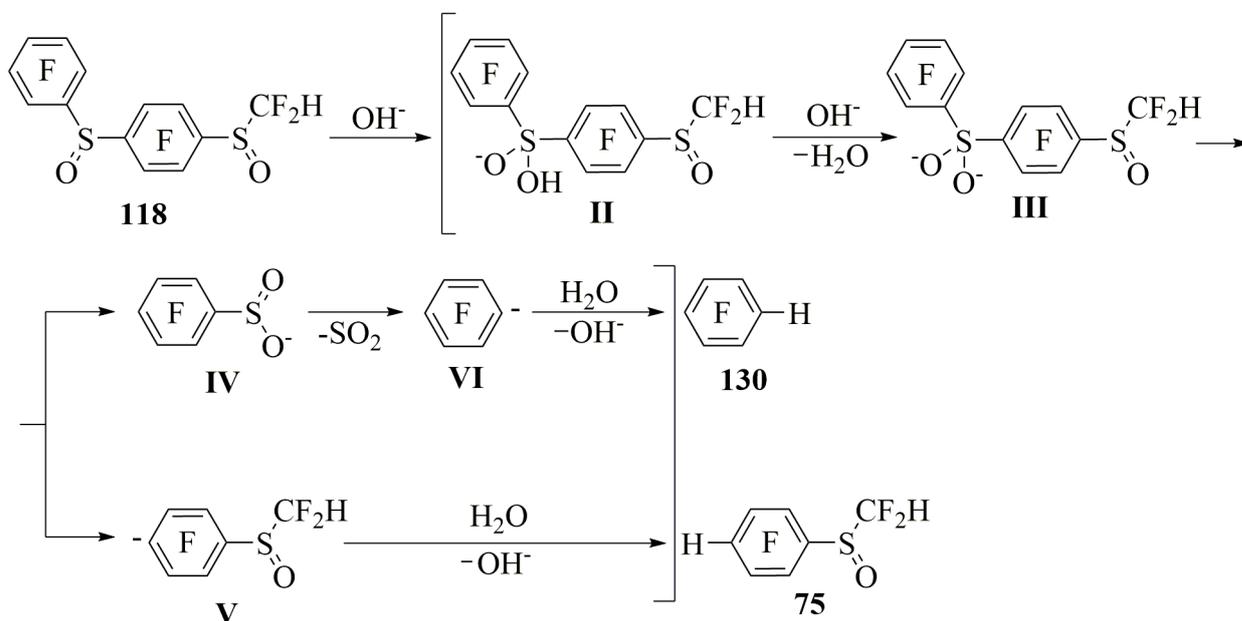


Схема 148. Возможная схема взаимодействия сульфоксида **118** с NaOH

Что касается фенолят-аниона, являющегося менее жестким основанием нежели метилат-анион, по всей видимости, ввиду делокализации отрицательного заряда по ароматическому кольцу, менее способен атаковать атом серы, и взаимодействие осуществляется таким образом

по ароматическому кольцу. Вполне возможно, что определенную играют также стерические факторы. Иллюстрацией вышесказанного является результат реакции биссульфида **118** с этим реагентом в полярном ацетонитриле. В данном примере основным процессом является атака нуклеофила по всем электронодефицитным центрам соединения **118** (Схема 136).

### 2.2.2.5. Взаимодействие 4-замещённых (дифторметил)(полифтоторарил)сульфоксидов с KSH и 2-меркаптоэтанолом

В реакции сульфоксида **114** с гидросульфидом калия согласно ЯМР  $^{19}\text{F}$  наблюдалось замещение атома фтора в положении 2, однако выделить продукт не удалось. В этой связи к реакционной смеси, полученной в результате добавления KSH к раствору соединения **114**, после достижения полной конверсии добавлялся иодметан. Это привело к образованию {2-[(дифторметил)сульфинил]-5-(трифторметил)-3,4,6-трифторфенил}(метил)сульфана (**178**). Похожим образом из сульфоксида **75** был получен {2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифторфенил}(метил)сульфан (**179**) (Схема 149) [93].

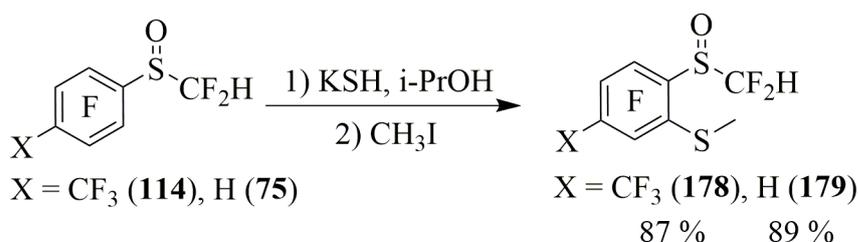


Схема 149. Взаимодействие 4- $\text{XC}_6\text{F}_4\text{S}(\text{O})\text{CF}_2\text{H}$  с KSH

При взаимодействии сульфоксида **75** с амбидентным S-, O-нуклеофилом – 2-меркаптоэтанолом (**180**) в присутствии  $\text{NEt}_3$  при  $-5 - 0^\circ\text{C}$  происходит замещение атома фтора в *орто*-положении с образованием 2-[2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифторфенил}тио]этан-1-ола (**181**). Однако в качестве побочного продукта получается также арен **147**. При проведении такой реакции при  $-30 - -25^\circ\text{C}$  доля гидропроизводного незначительно снижается (Схема 150).

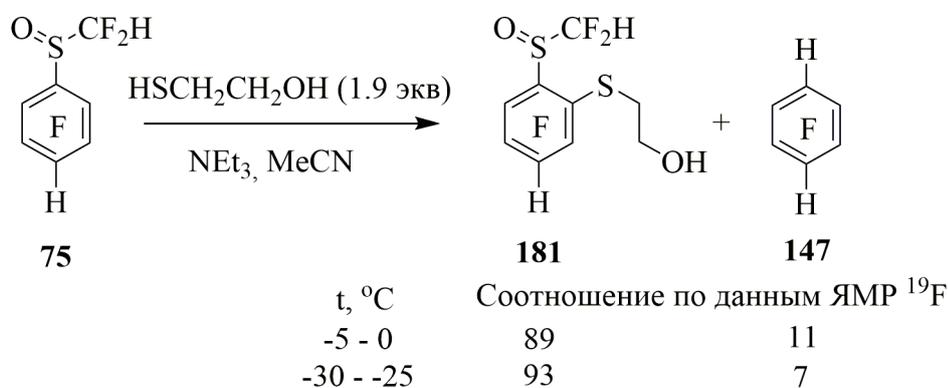


Схема 150. Взаимодействие сульфоксида **75** с тиолом **180**

В то же время взаимодействие сульфоксида **114** с соединением **180** в присутствии  $\text{NEt}_3$  неожиданно преимущественно приводит к *ipso*-замещению дифторметилсульфинильной группы, при этом образуется 2-{[2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенил]тио}этан-1-ол (**182**) [109] в качестве основного продукта. Другим продуктом реакции является арен **141** (Схема 151). При понижении температуры доля гидропроизводного также уменьшается. Стоит отметить, что для полного протекания реакции в данном случае необходимо использование 4 эквивалентов тиола **180**.

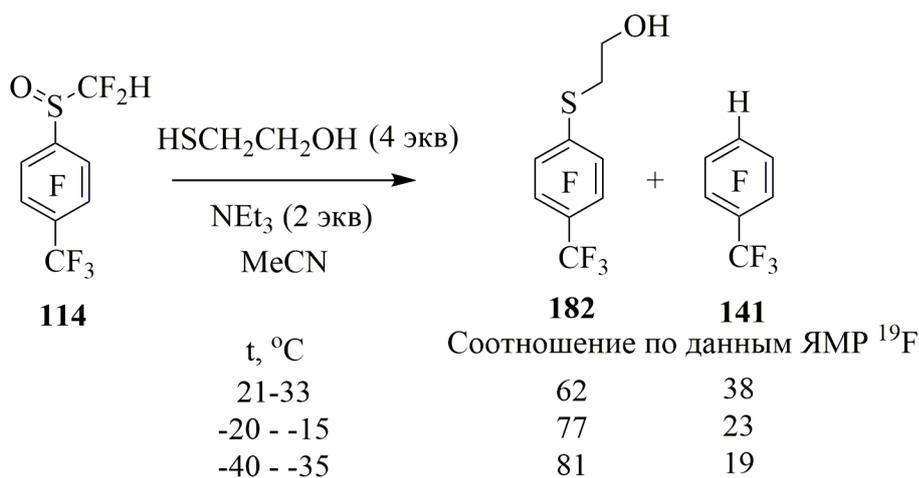


Схема 151. Взаимодействие сульфоксида **114** с тиолом **180**

Образование гидрополифтораренов **141** и **147** в реакциях с соединением **180** можно объяснить атакой по атому серы субстрата атомом кислорода соответствующего аниона из меркаптоэтанола **180** по схеме, аналогичной предложенной для метилат-аниона в разделе 2.2.2.4. В пользу этого говорит большая доля гидропроизводного в реакционной смеси для соединения **114**, содержащего акцепторную трифторметильную группу, нежели для соединения **75**.

Введение акцепторной трифторметильной группы в полифторированное ароматическое кольцо, вероятно, значительно увеличивает дефицит электронной плотности на атоме углерода, связанного с атомом серы, так что атака S-нуклеофилом протекает именно по этому положению кольца и приводит к *ipso*-замещению дифторметилсульфинильной группы. Аналогичный процесс отмечен нами и в реакции биссульфоксида **118** с фенолятом натрия (раздел 2.2.2.3.1).

### 2.3. Возможное практическое приложение результатов, полученных в диссертационной работе

Как было сказано выше, полифторированные соединения представляют интерес для получения новых материалов. В частности, спейсерные блоки, содержащие полифторированные фрагменты, эффективно снижают межмолекулярную агрегацию донорно-

акцепторных хромофоров и представляют, таким образом, интерес для фотоники [110]. Спейсерный блок состоит, как правило, из ядра, содержащего функциональную группу, способную связаться с красителем, цепочек линкера, разрывающих цепь сопряжения, и ветвей, главным образом обеспечивающих пространственное разделение молекул в материале. Важным требованием к ядру является взаимная мета-ориентация функциональной группы, связывающей с хромофором, и линкерных групп. Перспективным методом получения предшественников таких ядер казалось введение нуклеофилов в полифторарен. Арены, содержащие акцепторные группировки, должны координировать направление атаки нуклеофила в *пара*- и *орто*-положение.

В ходе данной работы нами было замечено, что в реакциях 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов происходит 2,6-ориентация двух входящих нуклеофильных групп. В этой связи мы предположили, что такие соединения пригодны для получения предшественников ядер спейсерных блоков. Нами изучена модельная реакция сульфоксида **115**, обладающего пригодной для связывания с хромофором карбоксильной группировкой, с простым нуклеофилом – метилатом натрия. При взаимодействии данных реагентов в соотношении 1:2 была получена смесь, преимущественно состоящая из 4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,6-трифтор-5-метоксибензойной кислоты (**183**), а также 4-[(дифторметил)сульфинил]-2,6-дифтор-3,5-диметоксибензойной кислоты (**184**), незначительного количества гидропроизводного **163** и исходного соединения (Схема 152). Реакция сульфоксида **115** с 3 экв MeONa приводит к образованию бисметоксипроизводного **184**, в смеси также содержится арен **163** (Схема 152).

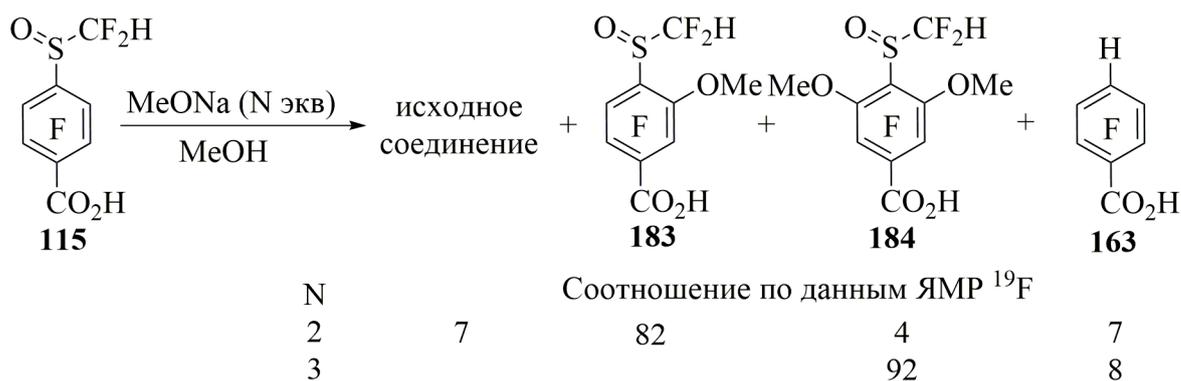


Схема 152. Взаимодействие сульфоксида **115** с MeONa

Мы предположили, что в подобном ключе будет протекать реакция сульфоксида **115** с другим представителем О-нуклеофилов алифатического ряда - 2-гидроксиэтилатом натрия. И, в самом деле, в реакции с 3 экв. нуклеофила была получена 4-[(дифторметил)сульфинил]-2,6-дифтор-3,5-бис(2-гидроксиэтокси)бензойная кислота (**185**), при этом примесей гидропроизводных в реакционной смеси обнаружено не было (Схема 153).

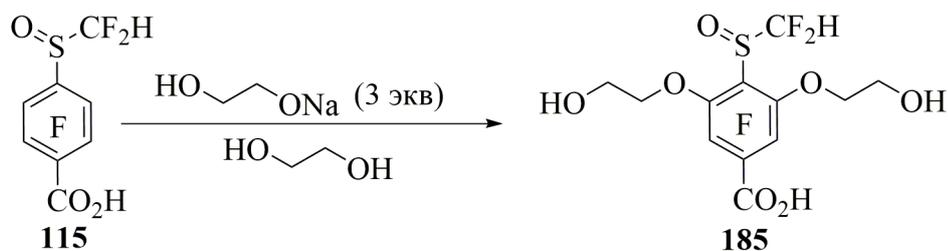


Схема 153. Получение кислоты **185**

Данное соединение обладает расположенными в *мета*-положении относительно друг друга карбоксильной группы, которая может быть использована в качестве связывающей группы между хромофором и спейсером, и 2-гидроксиэтоксигрупп, которые могут быть использованы в качестве линкеров. Таким образом, кислоту **185** можно использовать в качестве предшественника спейсерного блока.

В качестве линкерной группы возможно использование и 2-гидроксиэтилтиогруппы. Ранее было показано, что в реакции арена **75** с тиолом **180** в присутствии  $\text{NEt}_3$  преимущественно происходит замещение атома фтора в положении 2. Мы предположили, что в подобном ключе будет протекать реакция эфира **123** с данным тиолом. Действительно, в результате такого превращения был получен этил-2-циано-2-{4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,6-трифтор-5-[(2-гидроксиэтил)тио]фенил}ацетат (**186**) (Схема 154).

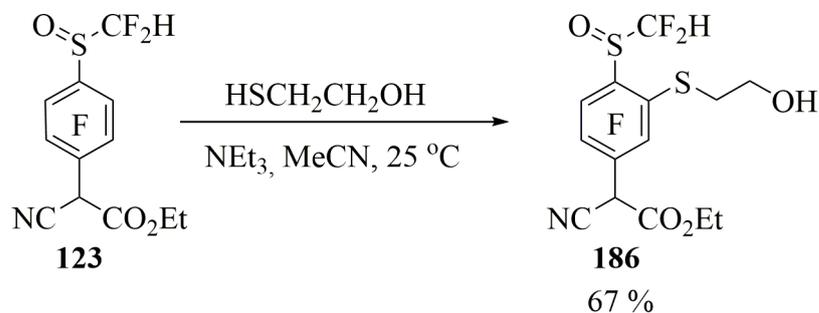


Схема 154. Получение эфира **186**

Однако, попытка введения второй молекулы нуклеофила в такой реакции оказалось безуспешной, а при повышении температуры наблюдалось осмоление реакционной массы. Однако при замене основания на  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при кипячении в ацетонитриле удалось получить этил-2-циано-2-{4-[(дифторметил)сульфинил]-2,6-дифтор-3,5-бис[(2-гидроксиэтил)тио]фенил}ацетат (**187**) (Схема 155).

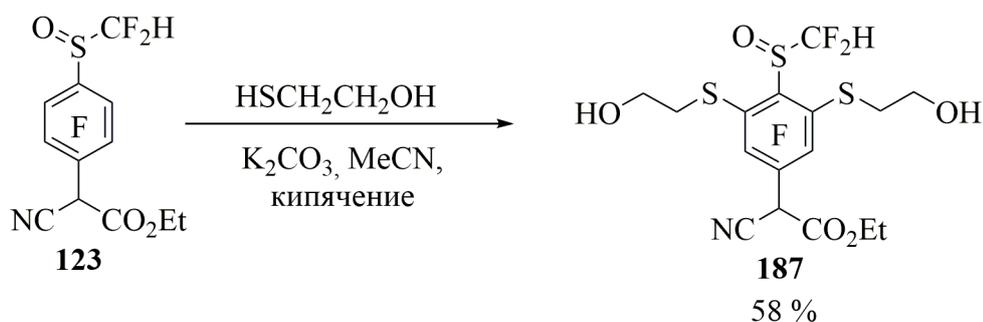


Схема 155. Получение эфира **187**

Полученное соединение **187** также можно использовать в качестве предшественника ядра спейсерного блока.

В главе 1.3 было сказано, что ряд фторсодержащих сульфоксидов обладает определённой биологической активностью. В [83] были исследованы антигипертензивные свойства соединения **107**. Представляло интерес исследовать биологическую активность соединения **126**, имеющего в своём составе, так же как и **107**, фенокси-группу, находящейся в *para*-положении к дифторметилсульфинильной группе. Была изучена антиаритмическая активность сульфоксида **126**. Подобное исследование также проводилось для пентафторпроизводного **73**, содержащего в положении 4 атом водорода соединения **75**, трифторметильного производного **114** и метоксипроизводного **129**. Данные сульфоксиды не оказывали активности в дозах 0.05 мг/кг, 0.5 мг/кг и 5 мг/кг в борьбе с хлоридкальциевой или адреналовой аритмией у мышей. Вместе с тем данные соединения не вызывали изменений в работе сердец у мышей, не обладающих аритмией <sup>2</sup>.

## 2.4. Получение исходных соединений и встречные синтезы

### 2.4.1 Получение исходных соединений

Базовыми соединениями для получения (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов являются полифторарены. Методом [13] нами был получен исходные полифторарентиолы. Взаимодействием гексафторбензола (**188**) и соединения **130** с этиленгликолем в р-ром KSH в ДМФА были получены тиол **120** и 2,3,5,6-тетрафторбензолтиол (**189**) соответственно. Похожая реакция в случае октафтортолуола (**190**) в изопропанолу даёт 2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)бензолтиол (**191**) (Схема 156).

<sup>2</sup> Исследования антиаритмической активности проводились сотрудниками ЛФИ НИОХ СО РАН к.б.н. Брызгаловым А.О. и д.б.н. Толстиковой Т.Г.

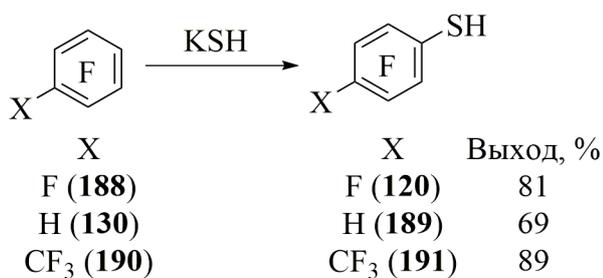


Схема 156. Получение полифторарентиолов

Аналогично [111] при взаимодействии пentaфторбензойной кислоты (**192**), растворённой в водном растворе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, с водным раствором KSH была получена 4-меркапто-2,3,5,6-тетрафторбензойная кислота (**193**) (Схема 157).

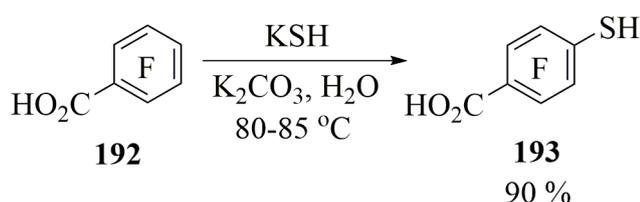


Схема 157. Получение тиола **193**

При подаче дифторхлорметана (**194**) в раствор тиола **120** и NaOH в водном диоксане была получена смесь, содержащая сульфиды **71** и **117** [12]. При проведении такой реакции в автоклаве при 8.0-6.9 атм образуется только сульфид **71** (Схема 158).

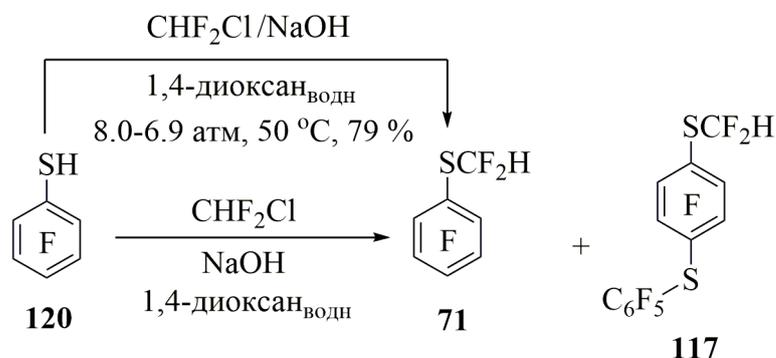


Схема 158. Взаимодействие тиола **120** с дифторхлорметаном **194**

Подачей фреона **194** [12] или напуском газа в автоклав в растворы тиолов **189** или **191** и NaOH в водном диоксане были получены сульфиды **74** и **111** соответственно (Схема 159).

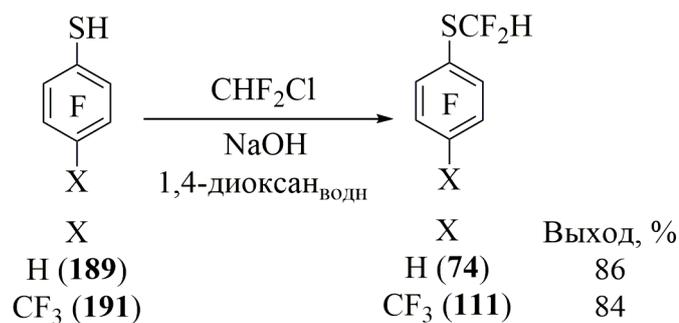


Схема 159. Получение дифторметилполифторарилсульфидов

Пропускание фреона **194** через водно-диоксановый раствор кислоты **193** и NaOH дало с невысоким выходом кислоту **112**. При напуске дифторхлорметана в автоклав к раствору соединения **193** в водном KOH удалось получить кислоту **112** с высоким выходом (Схема 160).

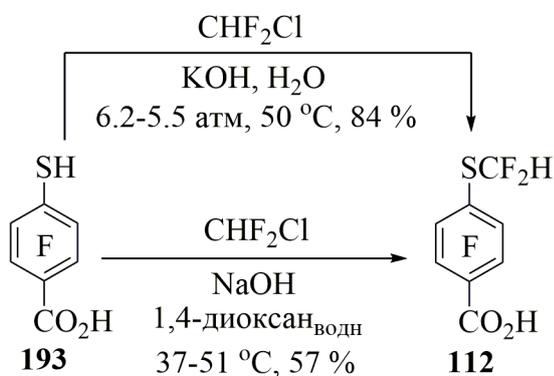


Схема 160. Получение кислоты **112**

Реакцией сульфида **71** с тиолом **120** в водно-диоксановом растворе NaOH был получен сульфид **117** [12] (Схема 161).

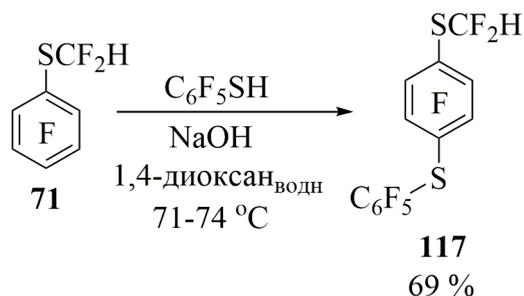


Схема 161. Получение бисульфида **117**

Этерификацией кислоты **112** этанолом был получен этиловый эфир **113** (Схема 162).

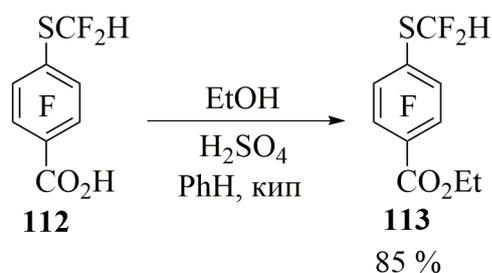


Схема 162. Получение эфира **113**

Взаимодействие тиола **119** с 2-бромуксусной кислотой привело к кислоте **161** (Схема 163).

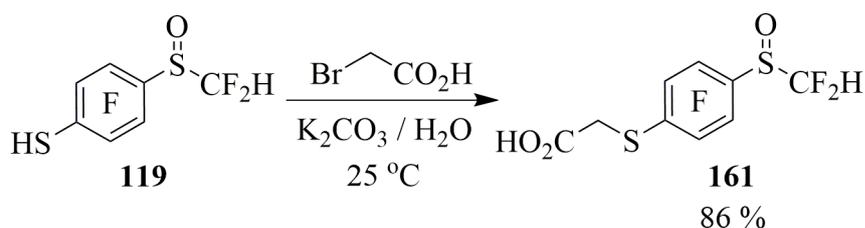


Схема 163. Получение кислоты **161**

#### 2.4.2 Встречные синтезы

Ряд соединений, выделение которых оказалось затруднительным процессом, с целью доказательства строения нами был получен встречно. Так, нами были получены индивидуальные бисульфиды, наличие которых было зафиксировано в смесях, образующихся после восстановления продуктов реакции бисульфоксида **118** и PhONa, а также соединения **169**, **131**, **179**.

Феноксипроизводные **152** и **151** были получены при взаимодействии сульфидов **71** и **117** соответственно с фенолом в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Схема 164).

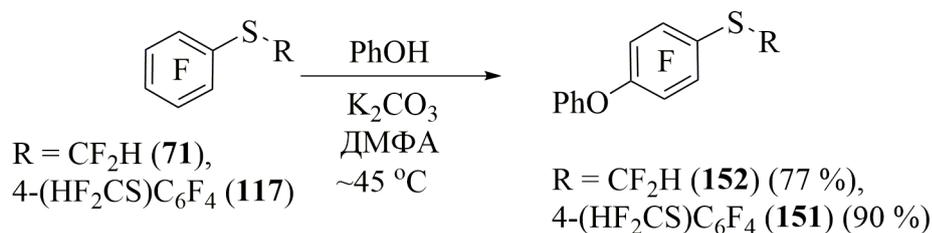


Схема 164. Получение аренов **152** и **151**

Похожим образом из бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-феноксифенил)сульфана (**195**) было получено бисфеноксипроизводное **153** (Схема 165).

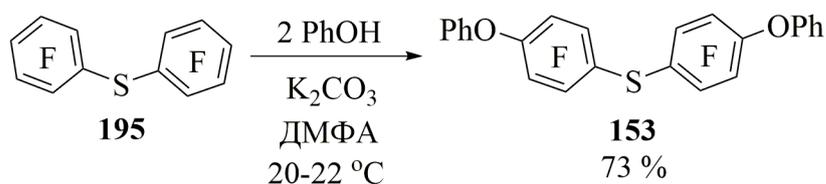


Схема 165. Получение соединения **153**

Синтез аренов **154** и **155** представлен на схеме 166. Так, взаимодействие сульфоксида **121** с недостатком фенолята натрия приводит к [4-(дифторметилсульфинил)-2,3,6-трифтор-5-феноксифенил](перфторфенил)сульфану (**196**) который затем восстанавливается ацетилхлоридом с образованием сульфида **154** (Схема 166). В то же время при обработке сульфоксида **121** двукратным избытком фенолята натрия был получен [4-(дифторметилсульфинил)-2,6-дифтор-3,5-дифеноксифенил](перфторфенил)сульфан (**197**), реакция которого с ацетилхлоридом дала сульфид **155** (Схема 166).

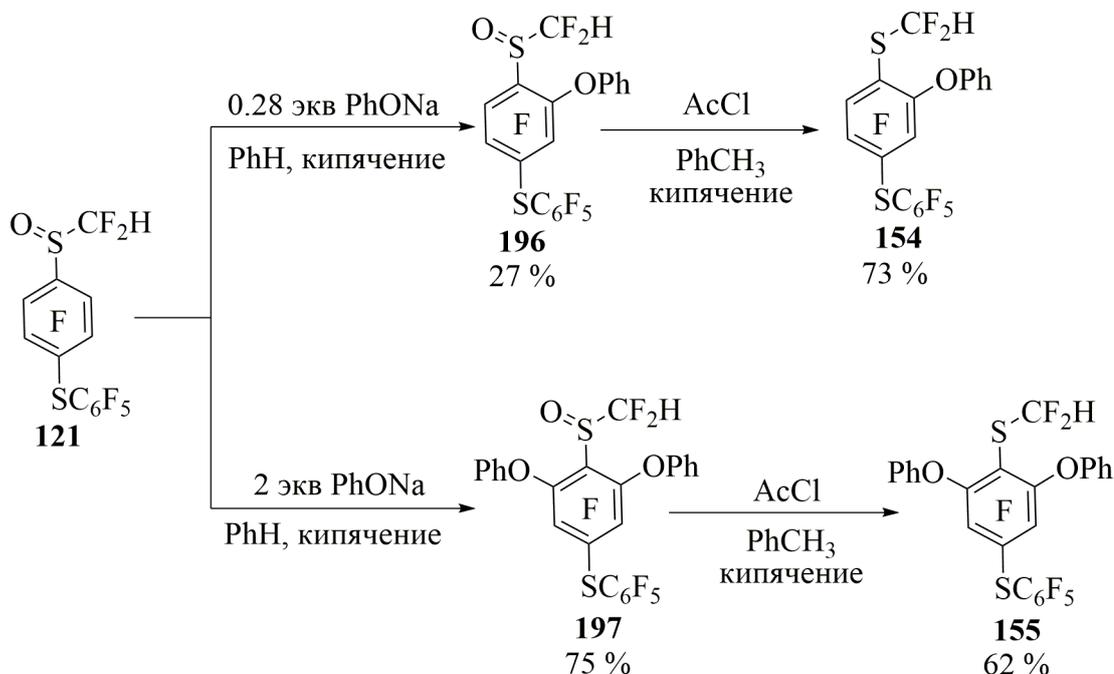


Схема 166. Получение аренов **154** и **155**

Многостадийный синтез сульфида **156** представлен на Схеме 167. Взаимодействие (перфтор-1,4-фенилен)бис(окси)дипензола (**198**) с гидросульфидом калия привело к образованию 2,4,5-трифтор-3,6-дифеноксипензолтиола (**199**). Данный тиол при взаимодействии с фреоном (**194**) и NaOH в водном диоксане даёт (дифторметил)(2,4,5-трифтор-3,6-дифеноксифенил)сульфан (**200**). Попытка получения целевого арена **156** взаимодействием сульфида **200** с тиолом **120** по аналогии с реакцией, представленной на Схеме 113, не увенчалась успехом, вероятно, из-за низкой реакционной способности субстрата в реакциях нуклеофильного замещения. Однако арен **200** оказался достаточно реакционноспособным по



[(дифторметил)тио]бензо[d]тиазол (**202**). Окисление последнего  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии молибдата аммония даёт 2-[(дифторметил)сульфонил]бензо[d]тиазол (**203**). Разложение указанного сульфена боргидридом натрия приводит к сульфинату **131** (Схема 170).

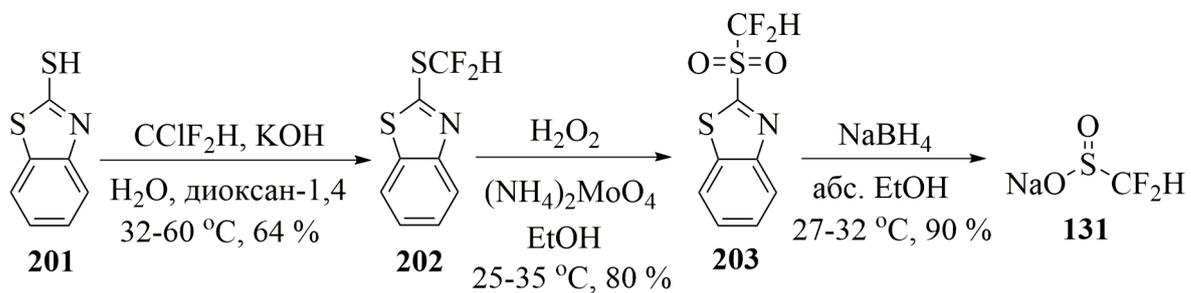


Схема 170. Получение сульфината **131**

### 3. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР были записаны на приборах Bruker AV-300 [300.13 ( $^1\text{H}$ ) МГц, 282.40 ( $^{19}\text{F}$ ) МГц, 75.47 ( $^{13}\text{C}$ ) МГц], Bruker AV-400 [400.13 ( $^1\text{H}$ ) МГц, 100.61 ( $^{13}\text{C}$ ) МГц], Bruker AV-600 [600.30 ( $^1\text{H}$ ) МГц, 564.84 ( $^{19}\text{F}$ ) МГц, 150.95 ( $^{13}\text{C}$ ) МГц] или Bruker DRX-500 [500.13 ( $^1\text{H}$ ) МГц, 125.76 ( $^{13}\text{C}$ ) МГц] для растворов образцов в  $\text{CCl}_4 : \text{CDCl}_3$  4:1 v/v [для  $^{19}\text{F}$ ],  $\text{CDCl}_3$  [для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ] или  $\text{CD}_3\text{CN}$  [для  $^1\text{H}$ ]. Хим. сдвиг измеряли относительно ТМС [для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ] или  $\text{C}_6\text{F}_6$  [для  $^{19}\text{F}$ ]. Константы СТВ были измерены в Герц (Гц). ИК-спектры были записаны на приборе Bruker Vector 22 IR с образцов в виде плёнок для жидких соединений или таблеток с KBr для твёрдых соединений. УФ-спектры были записаны на приборе Hewlett Packard 8453 UV (растворы в гексане, хлороформе или в этаноле). Молекулярные массы и элементный состав определены при помощи масс-спектрометрии на приборе Thermo Electron Corporation DFS (номинальная энергия ионизации 70 эВ). Спектры ГХ-МС были записаны на приборе Hewlett-Packard G1081A, снабжённым газовым хроматографом HP 5890 Series II и масс-селективным детектором HP 5971. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Разделение веществ осуществляли с помощью капиллярной колонки HP-5 (5% дифенил-, 95% диметилсилоксан) 30 м  $\times$  0.25 мм  $\times$  0.25 мкм, газ-носитель - гелий, скорость потока 1 мл/мин. Температура инжектора 280 °С, температура источника ионов 173 °С. Скорость сканирования 1.2 скана/с в области масс 30–650 а.е.м. Спектры ГХ-МС высокого разрешения были записаны на газовом времяпролетном хромато-масс-спектрометре Agilent 7200 Accurate Mass Q-TOF GC/MS, электронная ионизация с энергией ионизации 20-70 эВ, хроматографическая колонка HP-5MS, температура инжектора хроматографа 280 °С, температурный режим хроматографа: 5 мин. при 40 °С, далее нагрев со скоростью 10 °С/мин до 280 °С, далее выдерживание при 280 °С в течение 5 мин. Образцы вводились в хроматограф в виде раствора. ГХ анализ проводили на приборе HP 5890 с колонкой HP-5, 30 м  $\times$  0.52 мм  $\times$  2.6 мкм и детектором по теплопроводности, температура колонки 40 – 280 °С, температура детектора 280 °С, расход гелия 5 мл/мин. Молекулярную массу измеряли на парофазовом осмометре KNAUER K-7000. Элементный анализ определяли высокотемпературным (950 °С) окислительным разложением с последующей абсорбцией  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  при помощи  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  и аскарита, соответственно (для Н и С), с использованием прибора Carlo Erba 1106 (для N), сжиганием по Шенигеру с последующим спектрофотометрическим определением в связке с лантан-ализариновым комплексоном (для F), или титриметрическим определением с использованием  $\text{BaNO}_3$  (для S). Температуры плавления определяли на приборе Mettler Toledo Thermosystem FP-90 или на столике Кофлера.

Помимо реактивов, получение которых представлено ниже, в качестве исходных соединений использовались коммерчески доступные продукты определённой чистоты.

Концентрацию продажных растворов аммиака и метиламина в воде дополнительно определяли титриметрически. Гидрид натрия (CAS 7646-69-7) использовался без очистки. Раствор гидроксида натрия в воде получали смешением указанных реактивов. Растворы метилата и этиленгликолята натрия в метаноле и этиленгликоле соответственно были получены растворением натрия в абсолютном растворителе. Растворы аммиака и метиламина в органических средах получали конденсацией основания в ловушке с растворителем при  $-60 - -50^{\circ}\text{C}$ . Концентрация растворов вышеуказанных реактивов определялась титриметрически. Растворы гидросульфида калия в этиленгликоле или воде были получены согласно [13]. 100% азотная кислота была получена согласно [87]. Хлорид триэтилбензиламмония (ТЭБАХ) был получен по методике, представленной в [112]. (Перфтор-1,4-фенилен)бис(окси)добензол (**198**) был получен согласно [113]. Пентафторфенолят калия (**127**) был предоставлен к.х.н. Ковтонюком В.Н. в виде моногидрата, указанный реагент высушивали до постоянной массы над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в пистолете Фишера. Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-феноксифенил)сульфан (**195**) был предоставлен к.х.н. Никульшиным П.В. Абсолютные растворители были получены согласно [114]. Для колоночной хроматографии использовался силикагель ООО “Имид” с размером частиц 50-160 мкм.

### **Получение исходных полифторароматических соединений**

**Получение полифторарентиолов 120, 189, 191. Общая методика.** К раствору полифторарена при перемешивании добавляли раствор KSH. Полученную смесь перемешивали при помощи механической мешалки при определённой температуре в течение 3.5 ч, выливали в смесь льда и взятой с трёхкратным избытком по отношению к KSH  $\sim 10\%$  HCl, общий объём которых превышал в три раза объём растворителя. Полученную органическую фазу отделяли, промывали эквивалентным объёмом воды до прекращения уменьшения массы. Остаток высушивали  $\text{CaCl}_2$ , анализировали при помощи ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и ГХ, и перегоняли в вакууме водоструйного насоса в атмосфере аргона [13]. Полученные фракции анализировали при помощи ГХ. Результаты экспериментов представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Получение полифторбензолтиолов

№	Ar <sub>F</sub> F	m, г (v, моль)	V KSH, мл (v, моль)	V р-ля, мл	T <sub>доб.</sub> KSH, °C	T <sub>реак</sub> °C	m <sub>прод.</sub> , г (Ar <sub>F</sub> SH, %)	m <sub>фрак.</sub> , г (%Ar <sub>F</sub> SH)	Выход (%)
1	<b>188</b>	94.0 (0.51)	250 (1,00)	510 (DMFA)	28-62	30-32	97.8 (120, 96)	33.0 (99), 34.3 (98)	66
2	<b>188</b>	438.6 (2.36)	1075 (4.30)	1900 (DMFA)	18-45	20-45	419.1 (120, 95)	384.0 (99)	81
3	<b>147</b>	116.4 (0,69)	405 (1,62)	420 (DMFA)	28-40	31-40	120,8 (189, 98)	13,6 (99), 15,7 (99)	69
4	<b>190</b>	166,6 (0,71)	420 (1,68)	330 (i-PrOH)	20-52	38-34	164.6 (191, 81)	31.7 (96), 35.8 (98), 38,8 (98), 27,7 (99)	74
5	<b>190</b>	241.5 (1.02)	450 (1.80)	460 (i-PrOH)	14-54	21-19	250.2 (191, 98)	46.6 (97), 118.9 (100), 44.5 (100), 18.4 (100)	89

**Пентафторбензолтиол (120)** Бесцветная жидкость. T<sub>кип</sub> 58-60 °C (30 Торр). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400.13 МГц): δ<sub>H</sub> 3.60 (с, 1H, SH) м.д.; ЯМР <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц): δ<sub>F</sub> 0.6 (м, 2F, F-(3,5)), 3.7 (т, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> 21.2 Гц, 1F, F-(4)), 25.0 (м, 2F, F-(2,6)) м.д. [13].

**2,3,5,6-тетрафторбензолтиол (189)** Бесцветная жидкость. T<sub>кип</sub> 50-52 °C (24 Торр). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 МГц): δ<sub>H</sub> 3.74 (с, 1H, SH), 6.84 (м, 1H, H-(4)) м.д.; ЯМР <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц): δ<sub>F</sub> 23.3 (м, 2F, F-(3,5)), 24.2 (м, 2F, F-(2,6)) м.д. [13].

**2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)бензолтиол (191)** Бесцветная жидкость. T<sub>кип</sub> 65-67 °C (23 Торр). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400.13 МГц): δ<sub>H</sub> 3.92 (с, 1H, SH) м.д.; ЯМР <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц): δ<sub>F</sub> 21.4 (м, 2F, F-(3,5)), 25.8 (м, 2F, F-(2,6)), 105.7 (т, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> 21.6 Гц, 3F, CF<sub>3</sub>) м.д. [13].

**4-меркапто-2,3,5,6-тетрафторбензойная кислота (193). Общая методика.** К суспензии соединения **192** в H<sub>2</sub>O добавляли K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до прекращения растворения указанной кислоты. Полученный раствор нагревали до 80 °C и при перемешивании добавляли к нему раствор KSH в воде (~7.4 M). Полученную смесь перемешивали при помощи механической мешалки при 80-85 °C в течение 18 ч. Далее раствор охлаждали и выливали в смесь HCl<sub>конц.</sub>, взятую с трёхкратным избытком по отношению к KSH, и льда, эквивалентного количеству растворителя. Полученный осадок отфильтровывали в токе Ar, растворяли в EtOAc (375 мл), раствор отфильтровывали в

токе Ar, высаливали NaCl, органику отделяли и сушили MgSO<sub>4</sub>, растворитель упаривали на ротационном испарителе. Остаток кислоты **193** анализировали при помощи ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F.

1) Из раствора кислоты **192** (11.09 г, 52.29 ммоль) в воде (90 мл) с добавлением K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.83 г, 27.71 ммоль) и раствора KSH (15 мл, 111 ммоль) получили 10.70 г 96 % соединения **193** (выход 87 %).

2) Из раствора кислоты **192** (100.46 г, 0.47 моль) в воде (750 мл) с добавлением K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (32.94 г, 0.24 моль) и раствора KSH (160 мл, 1.18 моль) получили 99.73 г 97 % соединения **193** (выход 90 %).

Слабо-жёлтое твёрдое вещество. T<sub>пл</sub> 149-150 °C [111]. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 МГц): δ<sub>H</sub> 3.98 (с, 1H, SH), 9.78 (уш.с, 1H, CO<sub>2</sub>H) м.д.; ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN, 125.76 МГц): δ<sub>C</sub> 110.0 (м, C-(4)), 115.5 (т, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 17 Гц, C-(1)), 144.6 (д.м, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 243 Гц, C-(2,6) или C-(3,5)), 146.0 (д.д.д.д, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 255 Гц, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 15 Гц, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> 6 Гц, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> 4 Гц, C-(2,6) или C-(3,5)), 160.7 (с, CO<sub>2</sub>H) м.д. [111]; ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц): δ<sub>F</sub> 24.5 (м, 2F, F-(2,6) или F-(3,5)), 25.2 (м, 2F, F-(2,6) или F-(3,5)) м.д. [111]. Вычислено: m/z 226, C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Найдено по ГХ-МС: m/z 226, 1S.

#### **Получение (дифторметил)(полифторарил)сульфидов. Реакции при атм. давлении.**

**Общая методика.** Тиол добавляли к обезгаженной вакуумированием смеси NaOH и 54 % 1,4-диоксана<sub>водн.</sub> Полученную смесь вакуумировали, затем подключали камеру с дифторхлорметаном. Смесь перемешивали при определённой температуре. По окончании реакции камеру перекрывали, установку соединяли с атмосферой, смесь подкисляли ~10 % соляной кислотой до pH < 1 и прибавляли 100 - 150 мл воды. В случае сульфидов **71**, **73** и **111** полученную органическую фазу отделяли, перегоняли с паром и высушивали над хлористым кальцием [12]. Перегнанный продукт анализировали при помощи ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F и ГХ. Кубовый остаток после перегонки сульфида **71**, содержащий биссульфид **117**, высушивали в потоке воздуха и возгоняли при 75-80 °C (1 Торр). В случае сульфида **112** смесь экстрагировали этилацетатом (100 мл), водный остаток промывали этилацетатом (4×100 мл). Органические растворы объединяли, высаливали NaCl, органику отделяли и сушили MgSO<sub>4</sub>, растворитель упаривали на ротационном испарителе. Остаток кислоты **112** возгоняли при 127-135 °C (1 Торр). Результаты экспериментов представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Получение (дифторметил)(полифторарил)сульфидов

№	Ar <sub>F</sub> SH	m, г (v, ммоль)	m <sub>NaOH</sub> , г (v, ммоль)	V <sub>р-ля</sub> , мл	t, ч	T, °С	m <sub>прод</sub> , г (Ar <sub>F</sub> SCF <sub>2</sub> H, %)	Выход, %
1	<b>120</b>	21.34 (106.63)	10.90 (272.50)	63	27	21-38	14.03 ( <b>71, 97</b> )*	51
2	<b>120</b>	20.00 (99.94)	10.15 (253.75)	78	18	33-53	14.75 ( <b>71, 97</b> )*	59
3	<b>120</b>	31.56 (157.70)	19.68 (492.00)	124	22	31-38	19.86 ( <b>71, 99</b> )*	50
4	<b>189</b>	20.00 (0.11)	11.09 (277.25)	46	15	25-52	20.28 ( <b>74, 93</b> )	74
5	<b>189</b>	29.91 (164.21)	19.32 (483.00)	86	13	41-53	33.41 ( <b>74, 98</b> )	86
6	<b>191</b>	22.40 (89.55)	8.98 (224.50)	110	19	23-42	19.30 ( <b>111, 98</b> )	70
7	<b>191</b>	50.16 (200.53)	34.23 (855.75)	158	25	50-53	51.37 ( <b>111, 98</b> )	84
8	<b>193</b>	9.11 (40.29)	12.44 (311.00)	52	18	37-51	6.29 ( <b>112</b> )	57

\* Возгонкой кубового остатка получено 1.37 г (выход – 6 %), 3.67 г (выход – 17 %), 14.34 г (выход – 42 %) биссульфида **117** в экспериментах № 1, 2, 3 соответственно.

**Получение (дифторметил)(полифторарил)сульфидов. Реакции в автоклаве. Общая методика.** К обезгаженному вакуумированием раствору щёлочи (NaOH в 80% 1,4-диоксане<sub>водн</sub> в случае тиолов **120, 189, 191**; KOH в воде в случае соединения **193**) добавляли тиол. Полученную смесь помещали в предварительно продутый Ar стальной автоклав объёмом 0.5 л, снабжённый мешалкой. Автоклав вакуумировали, затем заполняли дифторхлорметаном до давления баллона. Содержимое автоклава перемешивали в течение часа при t<sub>комн</sub>, далее подкачивали фреон до давления баллона, процедуру повторяли до тех пор, пока остаточное давление в автоклаве по прошествии часа оставалось практически неизменным. Далее автоклав выдерживали при 50 °С. По окончании реакции содержимое автоклава выливали в 100 - 150 мл ~5 % соляной кислоты. В случае сульфидов **71, 73** и **111** полученную органическую фазу отделяли, перегоняли с паром и сушили CaCl<sub>2</sub>. Продукт анализировали при помощи ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F и ГХ. В случае сульфида **112** полученную смесь экстрагировали этилацетатом (5×100 мл). Органические растворы объединяли, высаливали NaCl, органический слой вновь отделяли и

сушили  $MgSO_4$ , растворитель упаривали на ротационном испарителе. Остаток возгоняли при 130-135 °С (1 Торр). Получили кислоту **112**. Результаты экспериментов представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Получение (диформетил)(полифторарил)сульфидов в автоклаве

№	$Ar_FSH$	m, г (v, ммоль)	mщелочи, г (v, ммоль)	$V_{р-ля}$ , мл	t, сут	P, атм	m <sub>прод</sub> , г ( $Ar_FSCF_2H$ , %)	Выход, %
1	<b>120</b>	21.14 (105.63)	10.15 (253.75)	80	4	8.0-6.9	20.96 ( <b>71</b> , 98)	79
2	<b>120</b>	21.31 (106.48)	11.16 (279.00)	77	2.5	6.7-1.3	20.47 ( <b>71</b> , 99)	76
3	<b>189</b>	31.40 (172.39)	24.80 (620.00)	130	1	9.0-3.6	32.12 ( <b>74</b> , 98)	79
4	<b>191</b>	21.95 (87.75)	11.58 (289.50)	75	2	8.0-5.4	22.05 ( <b>111</b> , 98)	82
5	<b>193</b>	3.02 (13.35)	18.41 (328.11)	65	5	8.2-6.5	2.69 ( <b>112</b> )	73
6	<b>193</b>	2.95 (13.05)	18.43 (328.46)	60	5	6.2-5.5	3.03 ( <b>112</b> )	84

**(Диформетил)(перфторфенил)сульфан (71)**. Бесцветная жидкость. ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  6.85 (т,  $^2J_{FH}$  56.0, 1H,  $CF_2H$ ) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 125.76 МГц):  $\delta_C$  100.2 (т.т.д,  $^2J_{CF}$  21.5,  $^3J_{CF}$  4,  $^4J_{CF}$  4, C-(1)), 118.5 (т,  $^1J_{CF}$  280,  $CF_2H$ ), 138.3 (д.м,  $^1J_{CF}$  255, C-(3,5)), 143.9 (д.т.т,  $^1J_{CF}$  259,  $^2J_{CF}$  13.5,  $^3J_{CF}$  5, C-(4)), 148.8 (д.д.т.д,  $^1J_{CF}$  250,  $^2J_{CF}$  11,  $^3J_{CF}$  4,  $^4J_{CF}$  ~4, C-(2,6)) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  2.1 (м, 2F, F-(3,5)), 14.3 (т.т,  $^3J_{FF}$  20.4,  $^3J_{FF}$  3.8, 1F, F-(4)), 32.5 (м, 2F, F-(2,6)). 70.4 (д.т,  $^2J_{FH}$  56.0,  $^4J_{FF}$  5.0, 2F,  $CF_2H$ ) м.д. [12].

**(Диформетил)(2,3,5,6-тетрафторфенил)сульфан (74)**. Бесцветная жидкость. ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  6.90 (т,  $^2J_{FH}$  56.5, 1H,  $CF_2H$ ), 7.24 (м, 1H, H-(4)) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  25.1 (м, 2F, F-(3,5)), 31.3 (м, 2F, F-(2,6)), 70.5 (д.т,  $^2J_{FH}$  56.5,  $^4J_{FF}$  4.3, 2F,  $CF_2H$ ) м.д. [12].

**(Диформетил)[4-(триформетил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]сульфан (111)**. Бесцветная жидкость. ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  (т,  $^2J_{FH}$  56.5, 1H,  $CF_2H$ ) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  23.4 (м, 2F, F-(3,5)), 33.4 (м, 2F, F-(2,6)), 71.1 (д.т,  $^2J_{FH}$  56.4,  $^4J_{FF}$  4.7, 2F,  $CF_2H$ ), 105.5 (т,  $^4J_{FF}$  22.0, 3F,  $CF_3$ ) м.д. [12].

**4-[(диформетил)тио]-2,3,5,6-тетрафторбензойная кислота (112)**. Белое твёрдое вещество.  $T_{пл}$  96-98 °С. УФ (этанол),  $\lambda_{max}$ , нм ( $lg \epsilon$ ): 245 (3.75), 278 (3.39). ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3435 (сл), 3034 (ср), 2997 (ср), 2928 (ср), 2891 (ср), 2862 (ср), 2696 (сл), 2638 (сл), 2594 (сл), 2523

(сл), 2467 (сл), 2376 (сл), 1720 (сил), 1639 (сп), 1599 (сл), 1475 (сил), 1410 (сп), 1315 (сил), 1298 (сил), 1257 (сл), 1238 (сп), 1076 (сил), 1049 (сил), 984 (сил), 910 (сп), 845 (сл), 800 (сл), 789 (сл), 764 (сл), 752 (сп), 717 (сил), 575 (сл), 474 (сл), 436 (сл). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta_{\text{H}}$  7.12 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  55, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 10.64 (уш.с, 1H,  $\text{CO}_2\text{H}$ ) м.д.; ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta_{\text{C}}$  109.3 (т.т,  $^2J_{\text{CF}}$  21,  $^3J_{\text{CF}}$  4, C-(4)), 116.7 (т,  $^2J_{\text{CF}}$  17, C-(1)), 120.2 (т,  $^1J_{\text{CF}}$  278,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 145.6 (д.м,  $^1J_{\text{CF}}$  253, C-(2,6) или C-(3,5)), 149.0 (д.м,  $^1J_{\text{CF}}$  249, C-(2,6) или C-(3,5)), 160.3 (с,  $\text{CO}_2\text{H}$ ) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta_{\text{F}}$  24.2 (м, 2F, F-(2,6)), 32.8 (м, 2F, F-(3,5)), 72.3 (д.т,  $^1J_{\text{FH}}$  55,  $^4J_{\text{FF}}$  5, 2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д.. Вычислено, %: C 34.80, H 0.73, F 41.28, S 11.61, m/z 275.9674. Найдено, %: C 34.43, H 0.65, F 41.35, S 11.85, m/z 275.9675,  $\text{C}_8\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2\text{S}$ .

**(Дифторметил){2,3,5,6-тетрафтор-4-[(перфторфенил)тио]фенил}сульфан (117).** К смеси сульфида **71** (27.94 г, 111.70 ммоль) в 35 мл 1,4-диоксана и 43 мл воды при перемешивании добавляли NaOH (3.56 г, 89.00 ммоль) и затем по каплям в течение 8 мин тиол **120** (13.80 г, 68.96 ммоль). Полученную смесь перемешивали при 71-74 °С в течение 4 ч. Далее верхний органический слой отделяли, выливали в 100 мл ~5 %  $\text{HCl}_{\text{водн}}$ , нижний слой отделяли, непрореагировавший сульфид **71** (12.65 г) был отогнан с паром. Кубовый остаток растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 мл), сушили  $\text{CaCl}_2$ , растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Остаток возгоняли при 80-85 °С (1 Торр), получили 20.46 г биссульфида **117** (выход – 69 %). Белое твёрдое вещество.  $T_{\text{пл}}$  49 °С.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  6.91 (т,  $^1J_{\text{HF}}$  56.2, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д.;  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  2.3 (м, 2F, F-(3',5')), 12.7 (т.т,  $^2J_{\text{FF}}$  21.5,  $^3J_{\text{FF}}$  3.8, 1F, F-(4')), 29.6 (м, 2F, F-(3,5) или (2',6')), 30.7 (м, 2F, F-(3,5) или (2',6')), 32.7 (м, 2F, F-(2,6)), -70.9 (д.т,  $^1J_{\text{FH}}$  56.7,  $^4J_{\text{FF}}$  4.5, 2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д. [12]. Вычислено для  $\text{C}_{13}\text{H}_1\text{F}_{11}\text{S}$ : m/z 430. Найдено (ГХ-МС): m/z 430.

**Этил-4-[(дифторметил)тио]-2,3,5,6-тетрафторбензоат (113).** Смесь кислоты **112** (8.25 г, 29.88 ммоль), этанола (12 мл, 0.20 моль),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5 мл) и PhH (25 мл) кипятили в системе Дина-Старка. После того, как прекратилась выделяться вода, реакционную массу выливали в смесь  $\text{CHCl}_3$  (25 мл) и  $\text{H}_2\text{O}$  (25 мл). Органический слой отделяли, промывали 10 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (25 мл) и  $\text{H}_2\text{O}$  (3×25 мл). Остаток сушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Перегонкой остатка (109-110 °С, 1.7-1.8 Торр) было получено 7.88 г эфира **113** (содержание по ГХ – 98 %, выход – 85 %). Бесцветная жидкость. ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2989 (сл), 2945 (сл), 2910 (сл), 2879 (сл), 1741 (сил), 1639 (сп), 1477 (сил), 1400 (сп), 1369 (сп), 1309 (сил), 1257 (сп), 1215 (сил), 1142 (сл), 1076 (сил), 1026 (сил), 984 (сил), 866 (сп), 800 (сп), 785 (сп), 754 (сил), 742 (сп), 698 (сл). УФ (этанол),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 208 (4.03), 220 (4.02), 261 (3.60).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  1.41 (т,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.47 (кв,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.94 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  56.2, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д.; ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125.76 МГц):  $\delta_{\text{C}}$  14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 63.3 ( $\text{CH}_2$ ), 108.5 (т.т,  $^2J_{\text{CF}}$  21,  $^3J_{\text{CF}}$  ~3.5, C-(4)), 116.1 (т,  $^2J_{\text{CF}}$  17, C-(1)), 120.2 (т,  $^1J_{\text{CF}}$  280,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 144.6 (д.д.т,  $^1J_{\text{CF}}$  259,  $^2J_{\text{CF}}$  16,  $^3,4J_{\text{CF}}$  5, C-(2,6)), 147.8 (д.д.д.д,  $^1J_{\text{CF}}$  252,  $^2J_{\text{CF}}$  14,  $^3J_{\text{CF}}$  5,  $^4J_{\text{CF}}$  2, C-(3,5)), 159.1 (т.т,  $^3J_{\text{CF}}$  ~2.5,  $^4J_{\text{CF}}$

~1.5,  $\underline{\text{CO}_2\text{H}}$  м.д.;  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  23.6 (м, 2F, F-(2,6)), 32.2 (м, 2F, F-(3',5')), 70.8 (д.т,  $^1J_{\text{FH}}$  56.7,  $^4J_{\text{FF}}$  4.5, 2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д.. Вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_2\text{S}$ , %: С 39.48, Н 1.99, F 37.47, S 10.54, m/z 303.9987. Найдено, %: С 39.71, Н 1.96, F 37.48, S 10.75, m/z 303.9987.

**Получение (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов. Реакции со 100%  $\text{HNO}_3$ .**  
**Общая методика.** К сульфиду при комнатной температуре добавляли 100% азотную кислоту. Полученную смесь перемешивали при 40-55 °С в течение 3 суток (в случае сульфида **113** – 2 суток). По окончании реакции полученный раствор выливали в примерно превышающий по объёму в 3 раза  $\text{CHCl}_3$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в случае сульфоксида **118**), после этого добавляли эквивалентный объём  $\text{H}_2\text{O}$  и затем  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до pH ~8. Органический слой отделяли, сушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Далее сульфоксид (за исключением соединения **118**) перегоняли при ~1 Торр. Результаты экспериментов приведены в Таблице 4.

Таблица 4. Получение (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов при помощи  $\text{HNO}_3$

№	$\text{Ar}_n\text{SCF}_2\text{H}$ , м, г (v, ммоль)	$V_{\text{HNO}_3}$ , мл (v, моль)	$m_{\text{прод}}$ , г ( $\text{Ar}_n\text{S(O)CF}_2\text{H}$ , %)	$m_{\text{фрак}}$ , г (% $\text{Ar}_n\text{S(O)CF}_2\text{H}$ )	Выход (%)
1	<b>71</b> , 9.90 (39.58)	20.15 (0.32)	7.93 ( <b>73</b> , 95)	0.40 (94) 6.87 (98)	67
2	<b>71</b> , 18.29 (73.12)	42.62 (0.68)	18.60 ( <b>73</b> , 98)	2.87 (96) 9.55 (100) 3.75 (100)	83
3	<b>71</b> , 21.77 (87.03)	44.42 (0.70)	20.82 ( <b>73</b> , 96)	4.67 (96) 14.39 (99)	81
4	<b>74</b> , 20.04 (86.33)	58.85 (0.93)	15.81 ( <b>75</b> , 90)	1.36 (97), 10.52 (99)	55
5	<b>74</b> , 20.28 (87.36)	53.33 (0.85)	16.24 ( <b>75</b> , 94)	3.33 (96) 11.51 (98) 0.31 (98)	68
6	<b>111</b> , 7.25 (24.15)	21.12 (0.34)	6.09 ( <b>114</b> , 95)	2.47 (91) 2.81 (99) 0.13 (98)	68
7	<b>111</b> , 39.59 (131.90)	138.53 (2.20)	39.43 ( <b>114</b> , 94)	2.08 (93), 34.01 (99)	85
8	<b>113</b> , 4.95, (16.27)	27.60, (0.44)	5.40 ( <b>116</b> , 90)	0.71 (92), 0.29 (95), 3.53 (94)	82

9	117, 24.30, (56.48)	107.60, (1.71)	24.97 (118)	-	96
---	------------------------	-------------------	-------------	---	----

**Получение (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов. Реакции с HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

**Общая методика.** К смеси азотной кислоты и сульфида при комнатной температуре добавляли по каплям серную кислоту. Полученную смесь перемешивали при 40-55 °С, затем выливали на примерно превышающий по объёму в 3 раза лёд, далее трижды экстрагировали эквивалентным объёмом CHCl<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в случае сульфоксида **118**). Органику объединяли, сушили MgSO<sub>4</sub>, растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Далее сульфоксид (за исключением соединения **118**) перегоняли при ~1 Торр. Результаты экспериментов приведены в Таблице 5.

Таблица 5. Получение (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов при помощи HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

№	Ar <sub>n</sub> SCF <sub>2</sub> H m, г (ν, моль)	V <sub>HNO<sub>3</sub></sub> , мл (C, %; ν, моль)	V <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , мл (C, %; ν, моль)	t, ч	m <sub>прод</sub> , г (Ar <sub>n</sub> S(O)CF <sub>2</sub> H, %)	m <sub>фрак</sub> , г (%Ar <sub>n</sub> S(O)CF <sub>2</sub> H)	Выход (%)
1	71, 5.78 (23.11)	6 (70; 0.09)	18 (90; 0.30)	6	4.95 (73, 97)	4.30 (99)	69
2	71, 29.52 (118.02)	30 (70; 0.47)	90 (90; 1.50)	6	29.94 (73, 96)	1.08 (98) 2.80 (98) 20.04 (99)	75
3	74, 26.27 (113.16)	23 (70; 0.36)	69 (90; 1.15)	2.5	21.13 (75, 90)	1.44 (97), 16.32 (99)	63
4	74, 29.86 (128.62)	50 (70; 0.78)	150 (90; 2.49)	2.5	24.63 (75, 98)	23.70 (99)	74
5	111, 14.95 (49.81)	20 (70; 0.32)	60 (90; 1.00)	13	10.40 (114, 96)	9.21 (98)	57
6	111, 29.14 (97.09)	31 (70; 0.49)	93 (90; 1.55)	11	21.80 (114, 96)	1.65 (95) 3.00 (96) 16.81 (98)	68
7	111, 4.12 (13.73)	2.5 (100; 0.06)	7.5 (90; 0.13)	6	2.87 (114, 93)	2.46 (99)	56
8	111, 4.00 (13.33)	2.5 (100; 0.06)	7.5 (96; 0.14)	2	2.50 (114, 95)	2.21 (97)	51
9	117, 2.56 (5.95)	4.5 (70; 0.07)	13.6 (90; 0.23)	3	1.77 (118)	-	64

**(Диформетил)(перфторфенил)сульфоксид (73).** Бесцветная жидкость.  $T_{\text{кип}}$  62-63 °С (1 Торр). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  6.82 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  54.8, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д. [12]; ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125.76 МГц):  $\delta_{\text{C}}$  112.6 (т.м,  $^2J_{\text{CF}}$  17, С-(1)), 120.0 (д.д.т,  $^1J_{\text{CF}}$  293,  $^1J_{\text{CF}}$  286,  $^4J_{\text{CF}}$  3,5  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 138.1 (д.м,  $^1J_{\text{CF}}$  258, С-(3,5)), 145.2 (д.т.т,  $^1J_{\text{CF}}$  263,  $^2J_{\text{CF}}$  13,  $^3J_{\text{CF}}$  ~5, С-(4)), 146.3 (д.д.т.д,  $^1J_{\text{CF}}$  258,  $^2J_{\text{CF}}$  12,  $^3J_{\text{CF}}$  ~4,  $^4J_{\text{CF}}$  ~8, С-(2,6)) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  4.8 (м, 2F, F-(3,5)), 19.3 (т.т,  $^3J_{\text{FF}}$  20.4,  $^4J_{\text{FF}}$  5.7 F-(4)), 25.5 (м, 2F, F-(2,6)), 43.8 (д.т, F $^{\alpha}$ ,  $^2J_{\text{FF}}$  267.4,  $^2J_{\text{HF}}$  55.1,  $^5J_{\text{FF}}$  3.8, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 46.0 (д.т, F $^{\alpha}$ ,  $^2J_{\text{FF}}$  267.4,  $^2J_{\text{HF}}$  54.4,  $^5J_{\text{FF}}$  5.3, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д. [12].

**(Диформетил)(2,3,5,6-тетрафторфенил)сульфоксид (75).** Бесцветная жидкость, при стоянии становится белым твёрдым веществом.  $T_{\text{кип}}$  61-63 °С (1 Торр),  $T_{\text{пл}}$  30 °С. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  6.83 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  55.1, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 7.37 (т.т,  $^3J_{\text{HF}}$  9.1,  $^4J_{\text{HF}}$  7.2, 1H, H-(4)) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  24.3 (м, 2F, F-(2,6)), 27.1 (м, 2F, F-(3,5)), 43.3 (д.т,  $^2J_{\text{FF}}$  269.4,  $^2J_{\text{HF}}$  55.6,  $^5J_{\text{FF}}$  3.0, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 47.0 (д.т,  $^2J_{\text{FF}}$  269.4,  $^2J_{\text{HF}}$  54.7,  $^5J_{\text{FF}}$  4.5, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д. [12].

**(Диформетил)[2,3,5,6-тетрафтор-4-(триформетил)фенил]сульфоксид (114).** Бесцветная жидкость, при стоянии становится белым твёрдым веществом.  $T_{\text{кип}}$  113-115 °С (1 Торр),  $T_{\text{пл}}$  29-30 °С. ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1651(сл), 1605(сл), 1487(сил), 1421(сл), 1396(сл), 1327(сил), 1281(сл), 1259(сл), 1188(сп), 1157(сил), 1126(сил), 1082(сил), 987(сил), 935(сп), 812(сл), 787(сл), 771(сл), 750(сл), 715(сп), 688(сл), 658(сл), 571(сл), 548(сл), 509(сл), 482(сл), 457(сл), 419(сл). УФ,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 288 (3.62). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  6.85 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  55, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д.; ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.61 МГц):  $\delta_{\text{C}}$  114.8 (кв.т,  $^2J_{\text{CF}}$  35,  $^2J_{\text{CF}}$  12, С-(4)), 120.0 (д.д.т,  $^1J_{\text{CF}}$  295,  $^1J_{\text{CF}}$  287,  $^4J_{\text{CF}}$  ~3.5,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 120.2 (кв.м,  $^1J_{\text{CF}}$  276,  $\text{CF}_3$ ), 121.4 (т.д,  $^2J_{\text{CF}}$  15,  $^3J_{\text{CF}}$  3.5, С-(1)), 144.5 (д.м,  $^1J_{\text{CF}}$  266, С-(3,5) или (2,6)), 145.8 (д.м,  $^1J_{\text{CF}}$  258, С-(3,5) или (2,6)) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  25.7 (м, 2F, F-(3,5)), 26.3 (м, 2F, F-(2,6)), 44.0 (д.д.т,  $^2J_{\text{FF}}$  268,  $^2J_{\text{FH}}$  55,  $^5J_{\text{FF}}$  3.4, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 46.8 (д.д.т,  $^2J_{\text{FF}}$  268,  $^2J_{\text{FH}}$  55,  $^5J_{\text{FF}}$  5.6, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 104.9 (т,  $^4J_{\text{FF}}$  22, 3F,  $\text{CF}_3$ ) м.д.. Вычислено для  $\text{C}_8\text{HF}_9\text{OS}$ , %: С 30.39; Н 0.32; F 54.09; S 10.14;  $m/z$  315.9599. Найдено, %: С 30.49; Н 0.30; F 54.05; S 10.10;  $m/z$  315.9608.

**Этил-4-[(диформетил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафторбензоат (116).** Бесцветная жидкость, при стоянии становится белым твёрдым веществом.  $T_{\text{кип}}$  141-143 °С (1 Торр),  $T_{\text{пл}}$  44-43 °С. ИК (КВг,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2995(сл), 2949(сл), 2912(сл), 1738(сил), 1643(сл), 1483(сил), 1398(сл), 1371(сп), 1309(сил), 1228(сп), 1119(сил), 1076(сил), 1022(сил), 989(сил), 860(сл), 841(сл), 806(сл), 773(сл), 758(сл), 741(сл), 687(сл), 606(сл), 571(сл), 511(сл), 486(сл), 463(сл), 440(сл). УФ (этанол),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 216 (4.11), 274 (3.67). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  1.42 (т,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.47 (кв,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.84 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  55.0, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д.; ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.61 МГц):  $\delta_{\text{C}}$  13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 63.6 ( $\text{CH}_2$ ), 118.3 (т,  $^2J_{\text{CF}}$  17.1, С-(1)), 119.4 (т.м,  $^2J_{\text{CF}}$  ~17, С-(4)), 119.9 (д.д.т,  $^1J_{\text{CF}}$  293.6,  $^1J_{\text{CF}}$  286.8,  $^4J_{\text{CF}}$  3.4,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 144.4 (д.м,  $^1J_{\text{CF}}$  ~255, С-(2,6) или (3,5)), 145.4 (д.м,  $^1J_{\text{CF}}$  ~255, С-(2,6) или (3,5)), 158.3 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.40 МГц):

$\delta_F$  25.2 (м, 2F, F-(3,5) или F-(2,6)), 25.6 (м, 2F, F-(2,6)), 43.7 (д.д.т,  $^2J_{FF}$  268.2,  $^2J_{FH}$  54.9,  $^5J_{FF}$  4.9, 1F,  $CF_2H$ ), 46.9 (д.д.т,  $^2J_{FF}$  268,  $^2J_{FH}$  55.1,  $^5J_{FF}$  3.4, 1F,  $CF_2H$ ) м.д.. Вычислено для  $C_{10}H_6F_6O_3S$ , %: C 37.51, H 1.89, F 35.60, S 10.01, m/z 319.9936. Найдено, %: C 37.13, H 1.99, F 35.53, S 10.20, m/z 319.9933.

**1-[(диформетил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафтор-4-[(перфторфенил)сульфинил]-бензол (118).** Получен как смесь диастереомеров 1:1. Белое твёрдое вещество,  $T_{пл}$  86.3 (с разложением). ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 2926 (сл), 2854 (сл), 1641 (сп), 1498 (сил), 1475 (сил), 1396 (сл), 1331 (сл), 1292 (сп), 1275 (сп), 1250 (сил), 1109 (сил), 1022 (сл), 984 (сил), 775 (сл), 725 (сл), 634 (сл), 608 (сл), 494 (сп), 447 (сл). УФ,  $\lambda_{max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 237 (4.52), 274 (4.26). ЯМР  $^1H$  ( $CD_3CN$ , 600.30 МГц):  $\delta_H$  7.03 (т,  $^2J_{HF}$  54.1, 1H,  $CF_2H$  – один из диастер.). 7.04 (т,  $^2J_{HF}$  54.1, 1H,  $CF_2H$  – один из диастер.) м.д.; ЯМР  $^{13}C\{^{19}F\}$  ( $CD_3CN$ , 150.95 МГц):  $\delta_C$  117.9, 118.0 (C-(1')); 118.5 ( $CHF_2$ ); 121.2, 121.3 (C-(1)); 127.8, 127.9 (C-(4)); 139.2 (C-(3',5')); 145.3, 145.3, (C-(3,5)); 145.6, 145.6 C-(4'); 146.1, 146.1 (C-(2',6')); 146.5, 146.5 (C-(2,6)) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CD_3CN$ , 564.84 МГц):  $\delta_F$  3.6 (м, 4F, F-(3',5')), 16.6 (т.т,  $^3J_{CF}$  20.0,  $^4J_{CF}$  5.7, 1F, F-(4') – один из диастер.), 16.7 (т.т,  $^3J_{CF}$  20.0,  $^4J_{CF}$  5.5, 1F, F-(4') – один из диастер.), 23.5 (м, 2F, F-(2',6' или 3,5) – один из диастер.), 23.7 (м, 4F, F-(2',6') или F-(3,5)), 24.0 (м, 2F, F-(2',6' или 3,5) – один из диастер.), 23.7 (м, 4F, F-(2,6)), 43.7 (д.д.т,  $^2J_{FF}$  262.7,  $^2J_{FH}$  54.3,  $^5J_{FF}$  6.3, 1F,  $CF_2H$  - один из диастер.), 43.8 (д.д.т,  $^2J_{FF}$  262.5,  $^2J_{FH}$  54.3,  $^5J_{FF}$  6.6, 1F,  $CF_2H$  - один из диастер.), 45.2 (д.д.т,  $^2J_{FF}$  262.7,  $^2J_{FH}$  54.1,  $^5J_{FF}$  6.1, 1F,  $CF_2H$  - один из диастер.), 45.3 (д.д.т,  $^2J_{FF}$  262.5,  $^2J_{FH}$  54.1,  $^5J_{FF}$  6.1, 1F,  $CF_2H$  - один из диастер.) м.д.. Вычислено для  $C_{13}HF_{11}O_2S_2$ , %: C 33.78; H 0.22; F 45.21; S 13.87; m/z 461.9237. Найдено, %: C 33.99; H 0.25; F 45.15; S 13.96; m/z 461.9234.

**4-[(диформетил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафторбензойная кислота (115).** К 3.01 г кислоты **112** (10.90 ммоль) прибавляли 20.90 г ~100 % азотной кислоты (331.69 ммоль) при 27-36 °С, перемешивали в течение 1.5 суток при 52-55 °С. Полученную смесь выливали в 45 мл этилацетата, добавляли 50 мл воды, верхний слой отделяли, нижний слой промывали этилацетатом (2×30 мл), органические растворы объединяли, промывали водой до pH ~ 2, сушили  $MgSO_4$ , этилацетат упаривали на ротационном испарителе, полученный остаток перекристаллизовывали из смеси  $CCl_4$  и  $CH_3CN$  (v/v 2 : 1). Получили 2.48 г кислоты **115** (выход – 77 %). Белое твёрдое вещество.  $T_{пл}$  115-116 °С (смесь  $CCl_4$  и  $CH_3CN$  v/v 2 : 1). УФ (этанол),  $\lambda_{max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 259 (3.80). ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3446 (сл), 3155 (сл), 3055 (сп), 3003 (сп), 2929 (сп), 2825 (сл), 2690 (сл), 2627 (сл), 2590 (сл), 2517 (сл), 2445 (сл), 1730 (сил), 1635 (сл), 1597 (сл), 1475 (сил), 1450 (сп), 1416 (сп), 1392 (сл), 1352 (сл), 1298 (сил), 1259 (сп), 1225 (сп), 1126 (сил), 1103 (сил), 1049 (сил), 991 (сил), 974 (сп), 837 (сл), 798 (сл), 773 (сл), 766 (сл), 700 (сп), 575 (сл), 511 (сл), 488 (сп), 432 (сл), 405 (сл). ЯМР  $^1H$  ( $CD_3CN$ , 400.13 МГц): 7.00 (т,  $^2J_{HF}$  54, 1H,  $CF_2H$ ), 11.01 (уш.с, 1H,  $CO_2H$ ) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  ( $CD_3CN$ , 125.76 МГц): 118.6 (т,  $^2J_{CF}$  17, C-(1)), 120.3 (т.т,

$^2J_{CF}$  12,  $^3J_{CF}$  4, C-(4)), 120.7 (д.д.т,  $^1J_{CF}$  290,  $^1J_{CF}$  287,  $^4J_{CF}$  3,  $\underline{CF}_2H$ ), 145.7 (д.м,  $^1J_{CF}$  262, C-(2,6) или C-(3,5)), 146.7 (д.м,  $^1J_{CF}$  267, C-(2,6) или C-(3,5)), 159.8 ( $\underline{CO}_2H$ ) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CD_3CN$ , 282.36 МГц): 25.4 (м, 2F, F-(2,6) или F-(3,5)), 25.6 (м, 2F, F-(2,6) или F-(3,5)), 43.5 (д.д.т,  $^2J_{FF}$  264,  $^2J_{FH}$  54,  $^5J_{FF}$  6, 1F,  $\underline{CF}_2H$ ), 45.4 (д.д.т,  $^2J_{FF}$  264,  $^2J_{FH}$  54,  $^5J_{FF}$  5, 1F,  $\underline{CF}_2H$ ) м.д.. Вычислено для  $C_8H_2F_6O_3S$ , %: С 32.89, Н 0.69, F 39.02, S 10.97, m/z 291.9623. Найдено, %: С 32.92, Н 0.65, F 38.92, S 10.94, m/z 291.9624.

**Взаимодействие (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с гидросульфидом калия. Общая методика.** К раствору сульфоксида в i-PrOH при охлаждении и перемешивании добавляли ~4 М раствор KSH в этиленгликоле. Реакционную массу перемешивали при определенной температуре. В случае сульфоксидов **75** и **114** по достижению полной конверсии в реакционную массу добавляли метилиодид и далее перемешивали определённое время. Полученную реакционную смесь выливали в 100 мл смеси ~10 %  $HCl_{конц}$  и льда (v/v 1 : 4) в случае сульфоксида **73** или в 100 мл воды в случае сульфоксидов **75** и **114**. Полученный осадок тиола или сульфида отфильтровывали, высушивали в токе Ar (в случае соединения **119**) или воздуха (в случае соединений **178** и **179**).

**4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафторбензолтиол (119).** Из сульфоксида **73** (4.87 г, 18.30 ммоль) в i-PrOH (35 мл), раствора KSH (7.6 мл, 1.66 ммоль) при -10 – 9 °С в течение 3 ч получили 4.03 г соединения **119** (выход – 77 %). Слабо оранжевое твёрдое вещество.  $T_{пл}$  58-60 °С. ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1627, 1477, 1252, 1115, 1072, 943. УФ (хлороформ),  $\lambda_{max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 271 (4.27). ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300.13 МГц)  $\delta_H$ : 4.03 (с, 1H,  $\underline{SH}$ ), 6.79 (т,  $^1J_{FH}$  55.3, 1H,  $\underline{CF}_2H$ ) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 125.76 МГц)  $\delta_C$ : 112.7 (м, C-(4)), 119.9 (д.д.т,  $^1J_{CF}$  293 Гц,  $^1J_{CF}$  285 Гц,  $^4J_{CF}$  ~4 Гц,  $\underline{CF}_2H$ ), 121.4 (т,  $^2J_{CF}$  21, C-(1)), 142.8 (д.д.т,  $^1J_{CF}$  250,  $^2J_{CF}$  15,  $^3,^4J_{CF}$  ~5, (C-2,6)), 145.1 (д.д.т,  $^1J_{CF}$  258,  $^2J_{CF}$  ~16,  $^3,^4J_{CF}$  ~5, (C-3,5)) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц)  $\delta_F$ : 24.0 (м, 2F, F-(2,6) или (3,5)), 27.4 (м, 2F, F-(2,6) или (3,5)), 43.3 (д.д.т,  $^2J_{FF}$  268.7,  $^2J_{FH}$  55.0,  $^5J_{FF}$  4.5, 1F,  $\underline{CF}_2H$ ), 47.2 (д.д.т,  $^2J_{FF}$  268.7,  $^2J_{FH}$  55.5,  $^5J_{FF}$  3.1, 1F,  $\underline{CF}_2H$ ) м.д.. Вычислено для  $C_7H_2F_6OS_2$ , m/z 279.9446. Найдено, m/z 279.9445.

**{2-[(дифторметил)сульфинил]-5-(трифторметил)-3,4,6-трифторфенил}(метил)сульфан (178).** Из сульфоксида **114** (1.05 г, 3.32 ммоль) в i-PrOH (7 мл), раствора KSH (1.55 мл, 6.20 ммоль) и добавления спустя 3 ч метилиодида (0.88 г, 6.20 ммоль) при -24 – -7 °С по прошествии дополнительных 3 ч получили 1.00 г соединения **178** (выход – 87 %). Белое твёрдое вещество. ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300.13 МГц)  $\delta_H$ : 2.49 (с, 3H,  $\underline{CH}_3$ ), 6.85 (т,  $^1J_{FH}$  54.9, 1H,  $\underline{CF}_2H$ ) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 125.76 МГц)  $\delta_C$ : 19.1 (д,  $^4J_{CF}$  5.3,  $\underline{CH}_3$ ), 113.3 (кв.д.д,  $^2J_{CF}$  34.7,  $^2J_{CF}$  18.5,  $^2J_{CF}$  11.3, C-(5)), 120.3 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  292.7,  $^1J_{CF}$  288.5,  $^4J_{CF}$  3.2,  $\underline{CF}_2H$ ), 120.4 (кв,  $^1J_{CF}$  275.6,  $\underline{CF}_3$ ), 123.2 (д.д,  $^2J_{CF}$  23.4,  $^3J_{CF}$  5.1, C-(1)), 134.9 (м, C-(2)), 147.6 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  262.6,  $^2J_{CF}$  14.8,  $^3J_{CF}$  4.6, C-(4)), 148.5 (д.д,  $^1J_{CF}$  269.3,  $^2J_{CF}$  15.0, C-(3)), 155.7 (д,  $^1J_{CF}$  260.1, C-(6)) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц)  $\delta_F$ :

23.6 (д.д.т,  $^3J_{FF}$  20.7,  $^5J_{FF}$  15.5,  $^5J_{FF} \sim 5$ , 1F, F-(3)), 32.9 (кв.д,  $^4J_{FF}$  23.3,  $^3J_{FF}$  20.7, 1F, F-(4)), 44.4 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  264.2,  $^2J_{FH}$  55.2,  $^2J_{FF}$  3.9, 1F,  $CF_2H$ ), 49.1 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  264.2,  $^2J_{FH}$  54.7,  $^5J_{FF}$  6.0, 1F,  $CF_2H$ ), 56.5 (кв.д,  $^4J_{FF}$  22.4,  $^5J_{FF}$  15.5, 1F, F-(6)), 104.9 (т,  $^4J_{FF}$  22.8, 3F,  $CF_3$ ) м.д.. Вычислено для  $C_9H_4F_8OS_2$ ,  $m/z$  343.9630. Найдено,  $m/z$  343.9618.

**{2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифторфенил}(метил)сульфан (179).** Из сульфоксида **114** (1.20 г, 4.84 ммоль) в *i*-PrOH (12 мл), раствора KSH (2.85 мл, 11.40 ммоль) и добавления спустя 6 ч метилиодида (1.49 г, 10.50 ммоль) при 4 – 10 °С по прошествии дополнительного 1 ч получили 1.19 г соединения **179** (выход – 89 %). Белое твёрдое вещество.  $T_{пл}$  99-100 °С. УФ (этанол),  $\lambda_{max}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 259 (3.56), 293 (3.42), 306 (3.41). ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3070 (сл), 3037 (сп), 3001 (сл), 2937 (сл), 1767 (сл), 1601 (сил), 1468 (сил), 1427 (сп), 1408 (сп), 1385 (сл), 1317 (сп), 1286 (сп), 1267 (сп), 1209 (сил), 1165 (сил), 1119 (сил), 1099 (сил), 1055 (сил), 978 (сп), 877 (сил), 827 (сил), 721 (сл), 690 (сп), 671 (сп), 619 (сп), 592 (сл), 555 (сп), 494 (сл), 471 (сп), 440 (сп), 428 (сл). ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300.13 МГц)  $\delta_H$ : 3.25 (с, 3H,  $CH_3$ ), 6.76 (т,  $^1J_{FH}$  55.4, 1H,  $CF_2H$ ), 7.20 (т.д,  $^3J_{HF}$  9.1,  $^4J_{HF}$  7.3, 1H, H-(5)) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100.61 МГц)  $\delta_C$ : 19.1 (д,  $^4J_{CF}$  3.7,  $CH_3$ ), 110.4 (д.д,  $^2J_{CF}$  29.5,  $^2J_{CF}$  21.6, C-(5)), 120.2 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  291.2,  $^1J_{CF}$  287.6,  $^4J_{CF}$  3.7,  $CF_2H$ ), 121.7 (д.м,  $^2J_{CF} \sim 22$ , C-(1)), 131.2 (м, C-(2)), 147.3 (д.м,  $^1J_{CF} \sim 258$ , C-(3)), 150.6 (д.т,  $^1J_{CF}$  259.7,  $^{2,3}J_{CF} \sim 13$ , C-(4)), 158.6 (д.м,  $^1J_{CF} \sim 251$ , C-(6)), м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц)  $\delta_F$ : 21.9 (м, 1F, F-(3)), 34.0 (д.д.д,  $^3J_{FF}$  21.6,  $^3J_{FH}$  9.5,  $^4J_{FF}$  6.0, 1F, F-(4)), 43.8 (д.д,  $^2J_{FF}$  266.4,  $^2J_{FH}$  56.0,  $^5J_{FF}$  3.9, 1F,  $CF_2H$ ), 48.6 (д.д,  $^2J_{FF}$  264.2,  $^2J_{FH}$  54.7,  $^5J_{FF}$  5.2, 1F,  $CF_2H$ ), 57.4 (д.т,  $^5J_{FF}$  14.2,  $^4J_{FF} + ^3J_{FH}$  7.3, 1F, F-(6)) м.д.. Вычислено для  $C_8H_7F_5OS_2$ , %: C 34.78, H 1.82, F 34.39, S 23.21,  $m/z$  275.9689. Найдено, %: C 34.77, H 1.99, F 34.37, S 23.36,  $m/z$  275.9680.

**2-[{4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафторфенил}тио]уксусная кислота (184).** Тиол **119** (1.96 г, 7.00 ммоль) растворяли в смеси предварительно вакуумированной воды (10 мл) и  $K_2CO_3$  (1.11 г, 8.03 ммоль). Полученный раствор добавляли по каплям к смеси 2-бромуксусной кислоты (0.97 г, 7.02 ммоль) и  $K_2CO_3$  (1.13 г, 8.18 ммоль) в предварительно вакуумированной воде (10 мл). Смесь перемешивали в течение суток при  $t_{комн}$  в атмосфере Ar и выливали в смесь  $HCl_{конц}$  (6 мл) и льда ( $\sim 30$   $cm^3$ ). После того, как растаял лёд, полученный осадок отфильтровывали и сушили над  $P_2O_5$ . Получено 1.08 г кислоты **184**. Маточник экстрагировали  $Et_2O$  (5×50 мл). Органические слои объединяли, сушили  $MgSO_4$ , растворитель упаривали. Дополнительно получено 0.95 г кислоты **184**, всего 2.03 г кислоты **184** (выход – 86 %). Белое твёрдое вещество. ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3468 (сл), 3080 (сп), 2931 (сп), 2636 (сл), 2517 (сл), 1776 (сл), 1745 (сил), 1626 (сп), 1470 (сил), 1431 (сл), 1394 (сл), 1379 (сп), 1333 (сл), 1313 (сл), 1286 (сп), 1271 (сп), 1246 (сп), 1192 (сп), 1157 (сил), 1122 (сил), 1113 (сил), 1039 (сил), 968 (сил), 939 (сп), 903 (сл), 891 (сл), 833 (сл), 800 (сп), 785 (сл), 775 (сл), 646 (сп), 609 (сл), 509 (сп), 417 (сл). УФ (этанол),  $\lambda_{max}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 216 (4.10), 293 (4.12). ЯМР  $^{19}F$  (ацетон- $d_6$ , 282.36 МГц)  $\delta_F$ :

24.4 (м, 2F, F-(2,6)), 30.9 (м, 2F, F-(3,5)), 43.9 (д.т,  $^1J_{FF}$  264.4,  $^1J_{FH}$  54.4,  $^5J_{FF}$  5.7, 1F,  $CF_2H$ ), 45.6 (д.т,  $^1J_{FF}$  264.4,  $^1J_{FH}$  55.1,  $^5J_{FF}$  6.0, 1F,  $CF_2H$ ) м.д.. Вычислено для  $C_9H_4F_6O_3S$   $m/z$  337.9501. Найдено  $m/z$  337.9498.

**{4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафторфенил}(перфторфенил)сульфан (121).** К раствору сульфоксида **73** (4.80 г, 18.04 ммоль) в ДМФА (10 мл) последовательно добавляли  $K_2CO_3$  (3.66 г, 26.48 ммоль) и раствор тиола **120** в ДМФА (10 мл). Полученная смесь перемешивалась при 25-27 °С в течение 0.5 ч. После отгонки растворителя в вакууме (12-14 Торр) остаток обрабатывали водой (50 мл). Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой (3 × 50 мл), сушили в токе воздуха. Возгонкой (98-100 °С, 0.4 Торр) было получено 7.26 г сульфоксида **121**. Выход – 90 %.  $T_{пл}$  95 °С. ИК (KBr,  $v_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1639 (сл), 1624 (сл), 1516 (сил), 1497 (сил), 1475 (сил), 1435 (сл), 1408 (сл), 1385 (сл), 1317 (сл), 1296 (сл), 1267 (ср), 1248 (ср), 1122 (сил), 1097 (сил), 1078 (сил), 1034 (сл), 1012 (сл), 984 (сил), 972 (сил), 931 (сл), 866 (ср), 796 (сл), 781 (сл), 642 (сл), 604 (сл), 505 (сл), 420 (сл). УФ,  $\lambda_{max}$ , нм ( $lg \epsilon$ ): 255 (3.92), 283 (4.14). ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  6.82 (т,  $^2J_{HF}$  55, 1H,  $CF_2H$ ) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 125.76 МГц):  $\delta_C$  104.4 (т.м,  $^2J_{CF}$  21,  $C_{C6F5}$ -(1)), 118.2 (т.м,  $^2J_{CF}$  ~16,  $C$ -(4)), 119.0 (т,  $^2J_{CF}$  19,  $C$ -(1)), 120.2 (д.д.т,  $^1J_{CF}$  294,  $^1J_{CF}$  286,  $^4J_{CF}$  3.8,  $CF_2H$ ), 138.1 (д.м,  $^1J_{CF}$  256,  $C_{C6F5}$ -(3,5)), 143.3 (д.т.т,  $^1J_{CF}$  260,  $^2J_{CF}$  13.4,  $^3J_{CF}$  5,  $C_{C6F5}$ -(4)), 145.5 (д.д.т,  $^1J_{CF}$  260,  $^2J_{CF}$  16,  $^3J_{CF}$  ~5,  $^4J_{CF}$  ~5, C-(2,6) или (3,5)), 146.5 (д.м,  $^1J_{CF}$  255.5, C-(2,6) или (3,5)), 147.7 (д.м,  $^1J_{CF}$  251,  $C_{C6F5}$ -(2,6)) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.40 МГц):  $\delta_F$  2.8 (м, 2F,  $F_{C6F5}$ -(3,5)), 13.7 (т.т,  $^2J_{FF}$  21,  $^3J_{FF}$  4, 1F,  $F_{C6F5}$ -(4)), 25.5 (м, 2F,  $F_{C6F5}$ -(2,6)), 30.9 (м, 2F, F-(3,5)), 31.2 (м, 2F, F-(2,6)), 43.6 (д.д.т,  $^2J_{FF}$  268.9,  $^2J_{FH}$  55.1,  $^5J_{FF}$  3.0, 1F,  $CF_2H$ ), 47.3 (д.д.т,  $^2J_{FF}$  268.9,  $^2J_{FH}$  55,  $^5J_{FF}$  ~5, 1F,  $CF_2H$ ) м.д.. Вычислено для  $C_{13}HF_{11}OS_2$ , %: С 46.83; Н 0.22; F 34.99; S 14.37;  $m/z$  445.9288. Найдено, %: С 47.18; Н 0.22; F 34.81; S 14.20;  $m/z$  445.9290.

**Взаимодействие (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с этил-2-цианоацетатом (122).** К раствору сульфоксида в ДМФА добавляли  $K_2CO_3$  и эфир **122**. Полученную смесь перемешивали в условиях, представленных в Таблице 6. После отгонки растворителя в вакууме (12-14 Торр) остаток выливали в 5% HCl (30 мл). Полученную смесь экстрагировали EtOAc (5×30 мл). Органические слои объединяли, высаливали NaCl, выделившуюся воду отделяли. Остаток сушили  $MgSO_4$ , растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Результаты экспериментов представлены в Таблице 6.

Таблица 6. Взаимодействие (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с этил-2-цианоацетатом

№	$ArFS(O)CF_2H$ м, г ( $v$ , ммоль)	<b>122</b> , м, г ( $v$ , ммоль)	$K_2CO_3$ , м, г ( $v$ , ммоль)	$V_{DMFA}$ , мл	$t$ , °С	$T$ , ч	Продукт, (м, г)	Выход, %
1	<b>73</b> , 1.88 (7.06)	0.97 (8.58)	1.16 (8.39)	20	60	5	<b>123</b> (1.97)	78

2	<b>73</b> , 2.68 (10.07)	1.42 (12.55)	1.50 (10.85)	15	60	6	<b>123</b> (2.96)	82
3	<b>75</b> , 0.95 (3.83)	0.49 (4.33)	0.59 (4.27)	4	90	32	<b>132</b> (1.25)	94
4	<b>114</b> , 2.02 (6.39)	0.75 (6.63)	0.91 (6.58)	7	60	50	<b>133</b> (2.02)	77
5	<b>129</b> , 2.00 (7.19)	0.96 (8.49)	1.23 (8.90)	7	110	48	<b>134</b> (1.80)	67

**Этил-2-циано-2-{4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафторфенил}ацетат (123).**

Чистый продукт получен после перекристаллизации из  $\text{CHCl}_3$  как смесь диастереомеров в соотношении 53 : 47. Белое твёрдое вещество.  $T_{\text{пл}}$  88-91 °C ( $\text{CHCl}_3$ ). ИК (KBr,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3500 (сл), 3444 (сл), 3001 (сл), 2968 (сл), 2942 (сл), 2906 (сл), 1761 (сил), 1481 (сил), 1390 (сл), 1396 (сл), 1321 (ср), 1282 (сил), 1271 (ср), 1207 (сл), 1120 (сил), 1072 (сил), 1022 (ср), 1003 (ср), 966 (сил), 914 (сл), 864 (сл), 781 (сл), 754 (сл), 683 (сл), 633 (сл), 573 (сл), 513 (сл), 494 (сл). УФ (этанол),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 221 (4.10), 377 (3.97). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  1.43 (т,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1, 3H,  $\text{CH}_3$ , оба диастереомера), 4.31-4.49 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ , оба диастереомера), 5.10 (с, 1H,  $\text{CH}$ , оба диастереомера), 6.79 (т,  $^2J_{\text{FH}}$  55.1, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ , оба диастереомера) м.д.; ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100.61 МГц):  $\delta_{\text{C}}$  14.1 ( $\text{CH}_3$ , оба диастереомера), 33.4 ( $\text{CH}$ , один из диастереомеров), 33.6 ( $\text{CH}$ , один из диастереомеров), 65.5 ( $\text{CH}_2$ , оба диастереомера), 114.0 ( $\text{CN}$ , оба диастереомера), 116.8 (т,  $^2J_{\text{CF}}$  17.6, C-(1), оба диастереомера), 119.2 (т,  $^2J_{\text{CF}} \sim 17$ , C-(4), оба диастереомера), 120.6 (т,  $^1J_{\text{CF}}$  288.4,  $\text{CF}_2\text{H}$ , оба диастереомера), 146.0 (д.м,  $^1J_{\text{CF}} \sim 250$ , C-(2,6) или C-(3,5), оба диастереомера), 146.6 (д.м,  $^1J_{\text{CF}} \sim 250$ , C-(2,6) или C-(3,5), оба диастереомера), 163.3 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ , оба диастереомера) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 282.40 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  25.0-25.3 (м, 2F, F-(2,6) или (3,5), оба диастереомера), 25.4-25.7 (м, 2F, F-(2,6) или (3,5), оба диастереомера), 43.5 (д.д.т,  $^2J_{\text{FF}}$  262.9,  $^2J_{\text{FH}}$  54.4,  $^5J_{\text{FF}}$  6.4, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ , один из диастереомеров), 43.7 (д.д.т,  $^2J_{\text{FF}}$  263.6,  $^2J_{\text{FH}}$  54.4,  $^5J_{\text{FF}}$  6.4, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ , один из диастереомеров), 45.3 (д.д.т,  $^2J_{\text{FF}}$  262.9,  $^2J_{\text{FH}}$  53.6,  $^5J_{\text{FF}}$  5.3, 2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ , оба диастереомера) м.д.. Найдено для  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_6\text{NO}_3\text{S}$ , %: C 40.12, H 1.96, F 31.73, N 3.90, S 8.92, m/z 359.0045. Вычислено, %: C 40.11, H 1.89, F 31.77, N 4.02, S 9.05, m/z 359.0042.

**этил-2-циано-2-{2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифторфенил}ацетат (132).**

После хроматографии ( $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$  20 : 1) получили смесь диастереомеров в соотношении 1 : 1. Жёлтое масло. УФ (этанол),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 249 (3.76), 280 (3.64), 380 (2.97). ИК (KBr,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3087 (сл), 3066 (сл), 2989 (сл), 2910 (ср), 1753 (сил), 1626 (ср), 1487 (сил), 1448 (сл), 1431 (ср), 1394 (сл), 1369 (ср), 1342 (ср), 1254 (сил), 1223 (сил), 1171 (ср), 1115 (сил), 1068 (сил), 1024 (ср), 957 (сл), 868 (ср), 762 (сл), 731 (сл), 690 (сл), 675 (сл), 542 (сл), 488 (сл), 445 (сл). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  1.36 (т,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2, 3H,  $\text{CH}_3$ , оба диастереомера), 4.28-4.42 (м,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2, 2H,  $\text{CH}_2$ , оба диастереомера), 6.72 (с, 1H,  $\text{CH}$ , один из диастереомеров), 6.73 (т,  $^2J_{\text{FH}}$  54.2, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ , один из диастереомеров), 6.79 (т,  $^2J_{\text{FH}}$  54.8, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ , один из диастереомеров), 6.83 (с, 1H,  $\text{CH}$ , один из диастереомеров), 7.28-7.39 (м, 1H, H-(5)) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 282.40 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  23.6 (м, 1F, F-(3), один из диастереомеров), 24.1 (м, 1F, F-(4), один из диастереомеров), 34.8 (д.д.д,  $^3J_{\text{FF}}$

22.8,  $^3J_{\text{FH}}$  8.6,  $^4J_{\text{FF}}$  6.5, 1F, F-(4), один из диастереомеров), 35.0 (д.д.д,  $^3J_{\text{FF}}$  22.8,  $^3J_{\text{FH}}$  8.6,  $^4J_{\text{FF}}$  6.9, 1F, F-(4), один из диастереомеров), 42.8-45.3 (м, 2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ , оба диастереомера), 52.7 (с, 1F, F-(6), оба диастереомера) м.д.. Найдено для  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_5\text{NO}_3\text{S}$ ,  $m/z$  341.0112. Вычислено,  $m/z$  341.0138.

**этил-2-циано-2-{2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифтор-5-(трифторметил)фенил}ацетат (133).** После хроматографии ( $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$  10 : 1) получили смесь диастереомеров в соотношении 1 : 1. Жёлтое твёрдое вещество. УФ (этанол),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 220 (4.09), 244 (3.94), 297 (3.65), 416 (3.33). ИК (KBr,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3005 (сл), 2991 (сл), 2935 (ср), 1740 (сил), 1637 (ср), 1601 (сл), 1485 (сил), 1452 (ср), 1392 (сл), 1371 (ср), 1333 (сил), 1306 (сил), 1265 (сил), 1215 (сил), 1163 (сил), 1117 (сил), 1099 (сил), 1070 (сил), 1026 (ср), 1014 (ср), 980 (сл), 947 (ср), 856 (сл), 744 (ср), 710 (сл), 633 (сл), 590 (сл), 505 (сл). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  1.36 (т,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2, 3H,  $\text{CH}_3$ , оба диастереомера), 4.36 (кв,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2, 2H,  $\text{CH}_2$ , оба диастереомера), 6.77 (с, 1H,  $\text{CH}$ , один из диастереомеров), 6.79 (т,  $^2J_{\text{FH}}$  54.3, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ , один из диастереомеров), 6.83 (т,  $^2J_{\text{FH}}$  54.4, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ , один из диастереомеров), 6.86 (с, 1H,  $\text{CH}$ , один из диастереомеров) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 282.40 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  26.6 (м, 1F, F-(3), один из диастереомеров), 27.1 (м, 1F, F-(3), один из диастереомеров), 34.0 (квинт,  $^3,4J_{\text{FF}}$  22.4, 1F, F-(4), один из диастереомеров), 34.3 (квинт,  $^3,4J_{\text{FF}}$  22.4, 1F, F-(4), один из диастереомеров), 43.6-45.8 (м, 2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ , оба диастереомера), 51.0-51.5 (м, 1F, F-(6), оба диастереомера), 104.9 (т,  $^4J_{\text{FF}}$  22.4, 3F,  $\text{CF}_3$ ), 105.0 (т,  $^4J_{\text{FF}}$  22.4, 3F,  $\text{CF}_3$ ) м.д.. Найдено для  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{F}_8\text{NO}_3\text{S}$ ,  $m/z$  409.0041. Вычислено,  $m/z$  409.0030.

**этил-2-циано-2-{2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифтор-5-метоксифенил}ацетат (134).** После хроматографии ( $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$  v/v 30 : 1) получили смесь диастереомеров в соотношении 52 : 48. Жёлтое твёрдое вещество. УФ (этанол),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 237 (4.04), 285 (3.67), 370 (2.96). ИК (KBr,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2999 (сл), 2955 (сл), 2928 (ср), 2874 (сл), 2850 (сл), 1741 (сил), 1622 (ср), 1593 (сл), 1502 (сил), 1470 (сил), 1435 (ср), 1369 (сил), 1321 (ср), 1298 (ср), 1263 (сил), 1207 (сил), 1171 (сл), 1124 (сил), 1109 (сил), 1065 (сил), 1022 (сил), 980 (ср), 955 (ср), 904 (сл), 858 (сл), 779 (сл), 733 (сл), 687 (сл), 654 (сл), 579 (сл), 498 (сл), 459 (сл), 430 (сл). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  1.35 (т,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , оба диастереомера), 4.21 (т,  $^3J_{\text{HH}}$  2.1, 3H,  $\text{OCH}_3$ , оба диастереомера), 4.28-4.42 (м,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2, 2H,  $\text{CH}_2$ , оба диастереомера), 6.68 (т,  $^2J_{\text{FH}}$  54.8, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ , один из диастереомеров), 6.69 (с, 1H,  $\text{CH}$ , один из диастереомеров), 6.73 (т,  $^2J_{\text{FH}}$  54.8, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ , один из диастереомеров), 6.80 (с, 1H,  $\text{CH}$ , один из диастереомеров). ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 282.40 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  14.5 (д.д,  $^3J_{\text{FF}}$  21.9,  $^5J_{\text{FH}}$  2.1, F-(4), один из диастереомеров), 14.7 (д.д,  $^3J_{\text{FF}}$  21.9,  $^6J_{\text{FH}}$  2.1, F-(4), один из диастереомеров), 24.7 (м, 1F, F-(3), один из диастереомеров), 25.2 (м, 1F, F-(3), один из диастереомеров), 33.0 (с, 1F, F-(6), один из диастереомеров), 33.2 (с, 1F, F-(6), один из диастереомеров), 42.8-45.3 (м, 2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ , оба диастереомера) м.д.. Найдено для  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_5\text{NO}_4\text{S}$ ,  $m/z$  371.0336. Вычислено,  $m/z$  371.0339.

### **Взаимодействие (дифторметил)(пентафторфенил)сульфоксида (73) с метиламином.**

**Общая методика.** К раствору сульфоксида **73** прибавляли раствор водный раствор метиламина (9.08 М). Смесь перемешивали при определенной температуре, затем обрабатывали  $MgSO_4$ , растворитель отгоняли на ротационном испарителе, к остатку добавляли гексан. В случае экспериментов а и б образующийся осадок соединения **124** отфильтровывали, промывали гексаном, сушили в токе Ar.

а) Из раствора сульфоксида **73** (1.16 г, 4.27 ммоль) в ацетонитриле (14 мл), раствора метиламина (0.72 мл, 6.54 ммоль) при 25 – 32 °С в течение 12 ч получена реакционная масса, содержащая согласно спектру ЯМР  $^{19}F$  соединения **124** и **125** в соотношении 87 : 13. После очистки получено 0.89 г соединения **124** (выход – 75 %).

б) Из раствора сульфоксида **73** (1.40 г, 5.16 ммоль) в хлористом метиле (14 мл), раствора метиламина (1.24 мл, 11.26 ммоль) при 23 – 27 °С в течение 24 ч получили реакционную массу, содержащую согласно спектру ЯМР  $^{19}F$  соединения **124** и **125** в соотношении 30 : 70. После очистки получили 0.36 г соединения **124** (выход – 25 %). Гексан частично отгоняли до объёма 4 мл, полученный раствор охлаждали до – 15 °С, выпавший арен **125** далее перекристаллизовывали из гексана при этой температуре, получили 0.94 г арена **125** (выход – 64 %).

в) Из раствора сульфоксида **73** (0.30 г, 1.13 ммоль) в гексане (50 мл), раствора метиламина (0.25 мл, 2.27 ммоль) при 23 °С в течение 24 ч получили реакционную массу, содержащую согласно спектру ЯМР  $^{19}F$  соединения **124** и **125** в соотношении 12 : 88. Перекристаллизацией из гексана при – 15 °С получено 0.19 г анилина **125** (выход – 61 %).

**4-[(дифторметил)сульфинил]-N-метил-2,3,5,6-тетрафторанилин (124).** Белое твёрдое вещество. Т. пл. 97 – 98 °С (гексан). ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3404, 1645, 1547, 1502, 1458, 1433, 1390, 1325, 1286, 1178, 1113, 1086, 1057, 1003, 960, 507, 457. УФ (этанол),  $\lambda_{max}$ , нм ( $lg \epsilon$ ): 224 (3.96), 298 (4.40). ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  3.21 (д.т,  $^3J_{HH}$  5,  $^5J_{HF}$  3, 3H,  $CH_3$ ), 4.52 (уш.с, 1H, NH), 6.77 (д.д,  $^2J_{HF}$  56,  $^2J_{HF}$  55, 1H,  $CF_2H$ ) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 125.76 МГц):  $\delta_C$  32.2 (т,  $^4J_{CF}$  ~5,  $NHCH_3$ ), 100.6 (м, C-(4)), 120.0 (д.д.т,  $^1J_{CF}$  291,  $^1J_{CF}$  282,  $^4J_{CF}$  ~5,  $CF_2H$ ), 134.6 (т.т,  $^2J_{CF}$  ~10,  $^3J_{CF}$  ~4, C-(1)), 135.9 (д.д.т,  $^1J_{CF}$  244,  $^2J_{CF}$  ~16,  $J_{CF}$  ~4, (C-2,6)), 146.4 (д.м,  $^1J_{CF}$  250, C-(3,5)) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.40 МГц):  $\delta_F$  1.4 (м, 2F, F-(2,6)), 21.7 (м, 2F, F-(3,5)), 43.2 (д.т,  $^2J_{FF}$  267,  $^2J_{FH}$  56,  $^5J_{FF}$  5, 1F,  $CF_2H$ ), 47.7 (д.т,  $^2J_{FF}$  267,  $^2J_{FH}$  55,  $^5J_{FF}$  4, 1F,  $CF_2H$ ) м.д.. Вычислено для  $C_8H_5F_6NOS$ , %: C 34.66; H 1.82; F 41.12; N 5.05; S 11.57, m/z 276.9991. Найдено, %: C 34.78; H 1.75; F 40.89; N 4.93; S 11.32. m/z 276.9990.

**2-[(дифторметил)сульфинил]-N-метил-3,4,5,6-тетрафторанилин (125).** Белое твёрдое вещество. Т<sub>пл</sub> 31 – 33 °С (гексан). ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3327, 1649, 1622, 1593, 1537, 1502, 1464, 1435, 1265, 1196, 1163, 1117, 1095, 1047, 939, 784, 519, 444. УФ (этанол),  $\lambda_{max}$ , нм ( $lg \epsilon$ ): 211

(4.26), 240 (3.82), 333 (3.55). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  3.10 (д.д,  $^5\text{J}_{\text{HF}}$  7,  $^3\text{J}_{\text{HH}}$  5, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.64 (д.д,  $^2\text{J}_{\text{HF}}$  56,  $^2\text{J}_{\text{HF}}$  54, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 6.77 (уш.с, 1H,  $\text{NH}$ ) м.д.; ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125.76 МГц):  $\delta_{\text{C}}$  32.5 (д,  $^4\text{J}_{\text{CF}}$  11,  $\text{NHCH}_3$ ), 100.4 (д,  $^2\text{J}_{\text{CF}}$  16, (C-2)), 117.8 (т,  $^1\text{J}_{\text{CF}}$  286,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 131.2 (д.т,  $^1\text{J}_{\text{CF}}$  247,  $^2\text{J}_{\text{CF}}$  ~15, C-(4)), 137.5 (д.д.д,  $^1\text{J}_{\text{CF}}$  249,  $^2\text{J}_{\text{CF}}$  ~13,  $^3\text{J}_{\text{CF}}$  ~4, C-(6)), 138.6 (м, C-(1)), 145.5 (д.д.д.д,  $^1\text{J}_{\text{CF}}$  248,  $^2\text{J}_{\text{CF}}$  ~15,  $^2\text{J}_{\text{CF}}$  13,  $^3\text{J}_{\text{CF}}$  6, C-(3) или C-(5)), 145.9 (д.т.д,  $^1\text{J}_{\text{CF}}$  248,  $\text{J}_{\text{CF}}$  ~11,  $\text{J}_{\text{CF}}$  ~5, C-(3) или C-(5)) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.40 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  -9.7 (д.д.д,  $^3\text{J}_{\text{FF}}$  24,  $^3\text{J}_{\text{FF}}$  22,  $^4\text{J}_{\text{FF}}$  6, 1F, F-(4)), 3.7 (м, 1F, F-(6)), 15.4 (д.д.д,  $^3\text{J}_{\text{FF}}$  22,  $^3\text{J}_{\text{FF}}$  18,  $^4\text{J}_{\text{FF}}$  6, 1F, F-(5)), 22.9 (м, F-(3)), 42.1 (д.д,  $^2\text{J}_{\text{FF}}$  265,  $^2\text{J}_{\text{FH}}$  56,  $^5\text{J}_{\text{FF}}$  3, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 45.4 (д.д,  $^2\text{J}_{\text{FF}}$  265,  $^2\text{J}_{\text{FH}}$  54,  $^5\text{J}_{\text{FF}}$  5, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д.. Вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_6\text{NOS}$ , %: C 34.66; H 1.82; F 41.12; N 5.05; S 11.57, m/z 276.9991. Найдено, %: C 34.81; H 1.78; F 41.18; N 4.86; S 11.62, m/z 276.9993.

**Взаимодействие 4-замещённых (дифторметил)(фторарил)сульфоксидов с метиламином. Общая методика.** К ~1 М раствору сульфоксида при перемешивании добавляли двукратный избыток раствора  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  в воде (8.38 М). Полученную смесь перемешивали в условиях, указанных в Таблице 7. В случае, если растворитель –  $\text{Et}_2\text{O}$  или гексан/ $\text{PhH}$  (v/v 82 : 18) по окончании реакции смесь охлаждали, давали ей отстояться, отделяли верхний органический слой, который сушили  $\text{MgSO}_4$ , затем растворитель удаляли. Выход продукта был определён при помощи ЯМР  $^{19}\text{F}$  с добавлением известного количества  $\text{PhF}$ . В случае, если превращение проводилось в  $\text{MeCN}$ , растворитель отгоняли, к остатку добавляли воду (30 мл). Полученный раствор экстрагировали  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $5 \times 30$  мл). Органику объединяли, сушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель отгоняли на ротационном испарителе и очищали так, как показано ниже при приведении характеристик соединений. Данные экспериментов приведены в Таблице 7.

Таблица 7. Взаимодействие 4-замещённых (дифторметил)(фторарил)сульфоксидов с метиламином

№	Субстрат, м, г (v, ммоль)	MeNH <sub>2</sub> V, мл (v, ммоль)	Р-ль	T, °C	t, ч	Продукт, м, г (выход, %)
1	75, 1.79 (7.21)	1.80 (15.08)	MeCN	25	7	135, 1.64 (88 %)
2	75, 0.137 (0.552)	0.140 (1.173)	Et <sub>2</sub> O	25	22	135, 0.135 (94 %)
3	75, 0.134 (0.540)	0.130 (1.089)	гексан/PhH (v/v 82 : 18)	25	36	135, 0.130 (93 %)
4	114, 1.92 (6.07)	1.50 (12.57)	MeCN	25	0.5	136, 1.46 (74 %)
5	114, 0.127 (0.402)	0.100 (0.838)	Et <sub>2</sub> O	25	0.5	136, 0.128 (97 %)
6	114, 0.112 (0.354)	0.090 (0.754)	гексан/PhH (v/v 82 : 18)	25	1	136, 0.110 (95 %)
7	129, 1.43 (5.14)	1.30 (10.89)	MeCN	50	9	137, 1.18 (79 %)
8 <sup>a</sup>	129, 0.138 (0.496)	0.120 (1.006)	Et <sub>2</sub> O	50	34	137, 0.131 (91 %)
9 <sup>a</sup>	129, 0.127 (0.457)	0.110 (0.922)	гексан/PhH (v/v 82 : 18)	50	48	137, 0.127 (96 %)
10 <sup>a</sup>	135, 0.63 (2.43)	0.60 (5.03)	MeCN	110	20	138, 0.52 (79 %)
11 <sup>a</sup>	135, 0.140 (0.540)	0.140 (1.173)	Et <sub>2</sub> O	110	40	138, 0.138 (95 %)
12 <sup>a</sup>	135, 0.135 (0.521)	0.130 (1.089)	гексан/PhH (v/v 82 : 18)	110	45	138, 0.132 (94 %)
13 <sup>a</sup>	136, 1.16 (3.55)	0.90 (7.54)	MeCN	80	3	139, 1.01 (84 %)
14 <sup>a</sup>	136, 0.144 (0.440)	0.110 (0.922)	Et <sub>2</sub> O	80	24	139, 0.143 (96 %)
15 <sup>a</sup>	136, 0.109 (0.333)	0.090 (0.754)	гексан/PhH (v/v 82 : 18)	80	34	139, 0.101 (90 %)

<sup>a</sup> Реакцию проводили в ампуле

**2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифтор-N-метиланилин (135).** После хроматографии (EtOAc/гексан, v/v 1 : 3) получили красное твёрдое вещество. T<sub>пл</sub> 53 °C (с разложением). ИК (KBr, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 3433 сл (CH), 3325 ср (NH), 2968 сл (CH), 2854 сл (CH), 1543 ср, 1495 о.с (F-Ar), 1439 ср, 1406 ср, 1248 с, 1201 ср, 1103 о.с (S=O), 1049 с (CF), 1039 с (CF), 885 ср, 876 ср. УФ (этанол), λ<sub>max</sub> (lgε): 209 (4.25), 346 (3.62), 519 (1.90). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 МГц): δ<sub>H</sub> 3.02 (д.д, <sup>5</sup>J<sub>H<sub>F</sub></sub> 6.6, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>N</sub></sub> 5.4 Гц, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.44 (уш.с, 1H, NH), 6.72 (д.д, <sup>2</sup>J<sub>H<sub>F</sub></sub> 55.2 <sup>2</sup>J<sub>H<sub>F</sub></sub> 55.8, 1H, CF<sub>2</sub>H), 7.05 (д.д.д, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>F</sub></sub> 13.0, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>F</sub></sub> 9.7, <sup>4</sup>J<sub>H<sub>F</sub></sub> 7.5, 1H, H-(5)) м.д.; ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 МГц): δ<sub>C</sub> 32.8 (д, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> 11.6, CH<sub>3</sub>), 106.8 (д, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 14.1, C-(2)), 111.6 (д.д, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 26.4, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 22.2, C-(5)), 118.0 (т.д, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 288.5, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> 2.3, CF<sub>2</sub>H), 138.6 (д, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 10.9, C-(1)), 139.6 (д.д.д, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 243.7, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 14.1,

$^3J_{CF}$  10.9, C-(4)), 145.1 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  247.8,  $^2J_{CF}$  14.3,  $^4J_{CF}$  3.9, C-(3)), 146.7 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  246.9,  $^2J_{CF}$  7.9,  $^4J_{CF}$  3.2, C-(6)) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  12.6 (д.д.д,  $^3J_{FF}$  23.4,  $^3J_{FH}$  9.4,  $^4J_{FF}$  3.4, 1F, F-(4)), 20.5 (м, 1F, F-(3)), 31.5 (м, 1F, F-(6)), 41.7 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  265.1,  $^2J_{FH}$  55.2,  $^5J_{FF}$  5.3, 1F,  $CF_2H$ ), 45.7 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  265.1,  $^2J_{FH}$  55.8,  $^5J_{FF}$  3.0, 1F,  $CF_2H$ ) м.д.. Вычислено для  $C_8H_6F_5N_1O_1S_1$ , %: Н 2.33, С 37.07, F 36.65, N 5.40, S 12.37, m/z 259.0085. Найдено, %: Н 2.62, С 37.02, F 36.82, N 5.49, S 12.26, m/z 259.0084.

**2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифтор-N-метил-5-(трифторметил)анилин**

**(136).** После возгонки (60 °С, 0.4 Торр) получили жёлтое твёрдое вещество.  $T_{пл}$  40-42 °С. ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3334 ср (NH), 2989 сл (CH), 2962 сл (CH), 1518 ср, 1493 о.с (F-Ar), 1439 с, 1308 о.с ( $CF_3$ ), 1267 ср, 1161 с ( $CF_3$ ), 1144 с ( $CF_3$ ), 1126 с (CF), 1105 с (S=O), 1055 с (CF), 945 ср, 715 ср. УФ (этанол),  $\lambda_{max}$  (lgε): 209 (4.22), 362 (3.64). ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 400.13 МГц):  $\delta_H$  3.06 (д.д,  $^5J_{HF}$  7.1,  $^3J_{HH}$  5.4, 3H,  $CH_3$ ), 6.67 (уш.с, 1H,  $NH$ ), 6.71 (т,  $^2J_{HF}$  55.2 Гц, 1H,  $CF_2H$ ) м.д. ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100.6 МГц):  $\delta_C$  33.0 (д,  $^4J_{CF}$  12.1,  $CH_3$ ), 109.4 (д,  $^2J_{CF}$  14.5, C-(2)), 114.2 (кв.д.д,  $^2J_{CF}$  ~34,  $^2J_{CF}$  ~15,  $^2J_{CF}$  ~12, C-(5)), 118.2 (т,  $^1J_{CF}$  289.8,  $CF_2H$ ), 121.0 (кв,  $^1J_{CF}$  275.6,  $CF_3$ ), 137.2 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  255,  $^2J_{CF}$  ~16.5,  $^3J_{CF}$  ~2.5, C-(4)), 139.2 (д,  $^2J_{CF}$  11.2, C-(1)), 144.6 (д,  $^1J_{CF}$  258.8, C-(6)), 145.5 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  249,  $^2J_{CF}$  15.0,  $^4J_{CF}$  4, C-(3)) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  8.5 (кв.д.д,  $^3J_{FF}$  24.2,  $^4J_{FF}$  24.2,  $^4J_{FF}$  9.8, 1F, F-(4)), 22.7 (д.д.д.д,  $^3J_{FF}$  23.4,  $^5J_{FF}$  12.1,  $^5J_{FF}$  5.2,  $^5J_{FF}$  4.1, 1F, F-(3)), 29.1 (м, 1F, F-(6)), 42.2 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  263.6,  $^2J_{FH}$  55.5,  $^5J_{FF}$  ~4, 1F,  $CF_2H$ ), 45.6 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  263.6,  $^2J_{FH}$  54.4,  $^5J_{FF}$  5.3, 1F,  $CF_2H$ ), 105.1 (т,  $^4J_{FF}$  24.2, 3F,  $CF_3$ ) м.д.. Вычислено для  $C_9H_5F_8N_1O_1S_1$ , %: Н 1.54, С 33.04, F 46.45, N 4.28, S 9.80, m/z 326.9959. Найдено, %: Н 1.68, С 33.43, F 46.20, N 3.92, S 9.60, m/z 326.9956.

**2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифтор-5-метокси-N-метиланилин (137).**

После возгонки (70 °С, 0.4 Торр) получили бежевое твёрдое вещество.  $T_{пл}$  27-28 °С. ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3346 ср (NH), 2956 сл (CH), 1635 ср, 1531 ср, 1495 о.с (F-Ar), 1433 с, 1205 ср, 1109 о.с (S=O), 1051 с (CF), 976 сл. УФ (этанол),  $\lambda_{max}$  (lgε): 221 (4.39), 335 (3.59). ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 400.13 МГц):  $\delta_H$  3.02 (д.д,  $^5J_{HF}$  6.5,  $^3J_{HH}$  5.5, 3H,  $NCH_3$ ), 4.08 (уш.с, 3H,  $OCH_3$ ), 6.37 (уш.с, 1H,  $NH$ ), 6.70 (д.д,  $^2J_{HF}$  56.3,  $^2J_{HF}$  55.1, 1H,  $CF_2H$ ) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 125.8 МГц):  $\delta_C$  33.0 (д,  $^4J_{CF}$  11.8,  $NCH_3$ ), 61.9 (т,  $^4J_{CF}$  4.4,  $OCH_3$ ), 99.2 (д,  $^2J_{CF}$  12.3, C-(2)), 117.9 (т.д,  $^1J_{CF}$  287.8,  $^4J_{CF}$  2.8,  $CF_2H$ ), 135.0 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  243.2,  $^2J_{CF}$  15.3,  $^3J_{CF}$  3.2, C-(4)), 138.3 (д,  $^2J_{CF}$  9.0, C-(1)), 141.0 (д,  $^1J_{CF}$  244.6, C-(6)), 143.5 (д.д.д,  $^2J_{CF}$  ~14,  $^2J_{CF}$  ~10,  $^3J_{CF}$  ~4, C-(5)), 145.4 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  247.2,  $^2J_{CF}$  13.0,  $^3J_{CF}$  3.7, C-(3)) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  -5.1 (д.м,  $^3J_{FF}$  23.4, 1F, F-(4)), 9.2 (м, 1F, F-(6)), 21.0 (д.д.д.д,  $^3J_{FF}$  23.4,  $^5J_{FF}$  8.3,  $^5J_{FF}$  4.2,  $^5J_{FF}$  2.6, 1F, F-(3)), 41.4 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  265.5,  $^2J_{FH}$  56.3,  $^5J_{FF}$  2.7, 1F,  $CF_2H$ ), 45.3 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  265.5,  $^2J_{FH}$  55.1,  $^5J_{FF}$  4.2, 1F,  $CF_2H$ ). Вычислено для  $C_9H_8F_5N_1O_2S_1$ , %: Н 2.79, С 37.38, F 32.84, N 4.84, S 11.08, m/z 289.0190. Найдено, %: Н 3.03, С 37.58, F 32.52, N 4.45, S 10.85, m/z 289.0187.

**2-[(дифторметил)сульфинил]-4,6-дифтор-*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>3</sup>-диметилфенилен-1,3-диамин (138).**

После возгонки (100-105 °С, 0.4 Торр) получили оранжевое твёрдое вещество.  $T_{пл}$  41-42 °С. ИК (КВг,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3386 ср (NH), 3359 ср (CH), 2968 сл (CH), 2945 сл (CH), 2887 сл (CH), 1610 сл, 1506 с, 1487 о.с (F-Ar), 1421 с, 1267 с, 1234 с, 1171 ср, 1130 с, 1101 с (S=O), 1086 с (CF), 1039 с (CF), 868 сл. УФ (этанол),  $\lambda_{max}$  (lg $\epsilon$ ): 208 (4.28), 295 (3.21), 366 (3.62). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400.13 МГц):  $\delta_H$  2.93 (д, <sup>5</sup> $J_{HF}$  4.4, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.92 (уш.с, 2H, NH), 6.79 (д.д, <sup>2</sup> $J_{HF}$  57.5, <sup>2</sup> $J_{HF}$  55.8, 1H, CF<sub>2</sub>H), 6.90 (т, <sup>3</sup> $J_{HF}$  12.2, 1H, H-(5)) м.д.; ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 МГц):  $\delta_C$  34.4 (CH<sub>3</sub>), 108.9 (C-(2)), 114.2 (т, <sup>2</sup> $J_{CF}$  25.4, C-(5)), 118.2 (д.д, <sup>1</sup> $J_{CF}$  287.4, <sup>1</sup> $J_{CF}$  285.5, CF<sub>2</sub>H), 137.2 (д, <sup>2</sup> $J_{CF}$  7.2, C-(1,3)), 145.5 (д.д, <sup>1</sup> $J_{CF}$  240.0, <sup>3</sup> $J_{CF}$  10.2, C-(4,6)) м.д.; ЯМР <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц):  $\delta_F$  24.5 (уш.с, 2F, F-(4,6)), 42.8 (д.д, <sup>2</sup> $J_{FF}$  266, <sup>2</sup> $J_{FH}$  57.5, 1F, CF<sub>2</sub>H), 47.8 (д.д, <sup>2</sup> $J_{FF}$  266, <sup>2</sup> $J_{FH}$  55.8, 1F, CF<sub>2</sub>H) м.д.. Вычислено для C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>1</sub>S<sub>1</sub>, %: Н 3.73, С 40.00, N 10.37, F 28.12, S 11.86, m/z 270.0445. Найдено, %: Н 3.73, С 39.90, N 10.29, F 28.34, S 12.20, m/z 270.0443.

**2-[(дифторметил)сульфинил]-4,6-дифтор-*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>3</sup>-диметил-5-(трифторметил)-фенилен-1,3-диамин (139).** После возгонки (100-110 °С, 0.4 Торр) получили жёлтое твёрдое вещество.  $T_{пл}$  42 °С (с разложением). ИК (КВг,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3371 ср (NH), 3334 ср (NH), 2983 сл (CH), 2968 сл (CH), 1522 ср, 1483 о.с (F-Ar), 1423 с, 1296 о.с, 1171 с (CF<sub>3</sub>), 1144 с (CF<sub>3</sub>), 1107 с (S=O), 1039 с (CF), 1022 ср (CF), 916 ср. УФ (этанол),  $\lambda_{max}$  (lg $\epsilon$ ): 207 (4.27), 226 (4.19), 308 (3.22), 380 (3.68). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400.13 МГц):  $\delta_H$  2.96 (д, <sup>5</sup> $J_{HF}$  4.7, 6H, CH<sub>3</sub>), 5.05 (уш.с, 2H, NH), 6.76 (д.д, <sup>2</sup> $J_{HF}$  56.6, <sup>2</sup> $J_{HF}$  55.4, 1H, CF<sub>2</sub>H) м.д.; ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 МГц):  $\delta_C$  34.6 (CH<sub>3</sub>), 112.0 (C-(2)), 113.2 (кв.т, <sup>2</sup> $J_{CF}$  ~32, <sup>2</sup> $J_{CF}$  ~14, C-(5)), 118.1 (т, <sup>1</sup> $J_{CF}$  288.1, CF<sub>2</sub>H), 121.5 (кв, <sup>1</sup> $J_{CF}$  275.4), 137.3 (C-(1,3)), 142.5 (д, <sup>1</sup> $J_{CF}$  252.6, C-(4,6)) м.д.; ЯМР <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц):  $\delta_F$  21.2 (уш.с, 2F, F-(4,6)), 42.9 (д.д, <sup>2</sup> $J_{FF}$  263.6, <sup>2</sup> $J_{FH}$  55.1, 1F, CF<sub>2</sub>H), 48.4 (д.д, <sup>2</sup> $J_{FF}$  263.6, <sup>2</sup> $J_{FH}$  56.7, 1F, CF<sub>2</sub>H), 104.8 (т, <sup>4</sup> $J_{FF}$  25.3, 3F, CF<sub>3</sub>). Вычислено для C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>F<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>1</sub>S<sub>1</sub>, %: Н 2.68, С 35.51, N 8.28, F 39.32, S 9.48, m/z 338.0318. Найдено, %: Н 2.48, С 35.22, N 8.10, F 39.25, S 9.72, m/z 338.0320.

**Взаимодействие 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с аммиаком. Общая методика.** К ~1 М раствору сульфоксида добавляли двукратный избыток раствора NH<sub>3</sub>. Полученную смесь перемешивали в ампуле (кроме эксперимента 3) в условиях, указанных в Таблице 8. В случае, если растворитель – Et<sub>2</sub>O или гексан/PhH (v/v 82 : 18) по окончании реакции смесь охлаждали, добавляли воду в объёме ~1/5 от всей смеси, отделяли верхний органический слой, который сушили MgSO<sub>4</sub>, затем растворитель удаляли. Выход продукта был определён при помощи ЯМР <sup>19</sup>F с добавлением известного количества PhF. В случае, если превращение проводилось в MeCN, растворитель отгоняли, к остатку добавляли воду (30 мл). Полученный раствор экстрагировали Et<sub>2</sub>O (5×30 мл). Органику объединяли, сушили MgSO<sub>4</sub>, растворитель отгоняли на ротационном испарителе и очищали так, как

показано ниже при приведении характеристик соединений. Результаты экспериментов приведены в Таблице 8.

Таблица 8. Взаимодействие 4-замещённых (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с аммиаком.

№	Субстрат, м, г (ν, ммоль)	NH <sub>3</sub> V, мл (ν, ммоль)	Р-ль	T, °C	t, ч	Продукт, м, г (выход, %)
1	<b>75</b> , 1.25 (5.04)	25.0 (10.25) <sup>a</sup>	MeCN	90	19	<b>142</b> , 1.00 (81 %)
2	<b>75</b> , 0.162 (0.653)	11.0 (1.32) <sup>b</sup>	гексан/PhH (v/v 82 : 18)	110	120	<b>142</b> , 0.150 (94 %)
3	<b>114</b> , 0.120 (0.380)	0.070 (0.80) <sup>b</sup>	MeCN	40	13	<b>140</b> , 0.098 (82 %) <sup>г</sup>
4	<b>114</b> , 1.60 (5.06)	25.0 (10.25) <sup>a</sup>	MeCN	60	8	<b>140</b> , 1.11 (70 %)
5	<b>114</b> , 0.127 (0.402)	7.0 (0.84) <sup>b</sup>	гексан/PhH (v/v 82 : 18)	80	60	<b>140</b> , 0.122 (97 %)
6	<b>129</b> , 1.52 (5.46)	28.0 (11.5) <sup>a</sup>	MeCN	90	36	<b>143</b> , 0.58 (39 %) <sup>д</sup>
7	<b>129</b> , 0.145 (0.521)	3.70 (1.11) <sup>е</sup>	Et <sub>2</sub> O	90	96	<b>143</b> , 0.128 (90 %)
8	<b>129</b> , 0.147 (0.528)	9.60 (1.15) <sup>b</sup>	гексан/PhH (v/v 82 : 18)	110	144	<b>143</b> , 0.129 (89 %)

<sup>a</sup> 0.41 М р-р в MeCN

<sup>b</sup> 0.12 М р-р в гексан/PhH (v/v 82 : 18)

<sup>в</sup> 11.42 М р-р в H<sub>2</sub>O

<sup>г</sup> Согласно ЯМР <sup>19</sup>F, соотношение **140** : **141** в реакционной смеси составляло 91 : 9

<sup>д</sup> Согласно ЯМР <sup>19</sup>F, соотношение **143** : **137** в реакционной смеси составляло 74 : 26

Колоночной хроматографией (EtOAc/гексан, v/v 1 : 5) было выделено указанное в Таблице количество соединения **143** и 0.20 г (13 %) соединения **137**. К остатку, полученному после отгонки растворителя из водного слоя, добавляли HCl<sub>конц</sub> (1 мл). Полученную смесь экстрагировали Et<sub>2</sub>O (5×30 мл). Органические слои объединяли, сушили MgSO<sub>4</sub>, растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Возгонкой (0.4 Торр, 100 °C) остатка был получен фенол **144** (0.18 г, 12 %).

<sup>е</sup> 0.30 М в Et<sub>2</sub>O

**2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифторанилин (142).** После хроматографии (EtOAc/гексан, v/v 1 : 3) получили красное твёрдое вещество.  $T_{пл}$  59-60 °С. ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3471 ср (CH), 3340 ср (NH), 3064 сл (CH), 2987 сл (CH), 1610 с, 1497 о.с (F-Ar), 1389 ср, 1248 с, 1186 ср, 1111 с (S=O), 1049 с (CF), 912 ср, 864 ср. УФ (этанол),  $\lambda_{max}$  (lg $\epsilon$ ): 207 (4.31), 330 (3.63), 486 (1.41). ЯМР  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 МГц):  $\delta_H$  5.27 (уш.с, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.80 (д.д,  $^2J_{HF}$  56.1,  $^2J_{HF}$  55, 1H, CF<sub>2</sub>H), 7.10 (д.д.д,  $^3J_{HF}$  10.4,  $^3J_{HF}$  9.4,  $^4J_{HF}$  7.2, 1H, H-(5)) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 МГц):  $\delta_C$  106.6 (д,  $^2J_{CF}$  16.0, C-(2)), 109.9 (т,  $^2J_{CF}$  23.4, C-(5)), 117.9 (т.д,  $^1J_{CF}$  288.1,  $^4J_{CF}$  2.1, CF<sub>2</sub>H), 135.8 (д,  $^2J_{CF}$  16.6, C-(1)), 140.1 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  244.1,  $^2J_{CF}$  14.1,  $^3J_{CF}$  10.6, C-(4)), 144.9 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  247.4,  $^2J_{CF}$  14.3,  $^4J_{CF}$  4.2, C-(3)), 146.0 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  244.1,  $^3J_{CF}$  8.3,  $^4J_{CF}$  3.5, C-(6)) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  (CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц):  $\delta_F$  12.9 (д.д.д,  $^3J_{FF}$  23.0,  $^3J_{FH}$  9.4,  $^4J_{FF}$  2.6, 1F, F-(4)), 19.3 (м, 1F, F-(3)), 25.2 (д.д.д,  $^5J_{FF}$  13,  $^3J_{FH}$  10.4,  $^4J_{FF}$  2.6, 1F, F-(6)), 41.3 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  266.8,  $^2J_{FH}$  56.1,  $^5J_{FF}$  2.6, 1F, CF<sub>2</sub>H), 45.4 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  266.8,  $^2J_{FH}$  55,  $^5J_{FF}$  5, 1F, CF<sub>2</sub>H) м.д.. Вычислено для C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>F<sub>5</sub>N<sub>1</sub>O<sub>1</sub>S<sub>1</sub>, %: Н 1.64, С 34.29, F 38.75, N 5.75, S 13.08, m/z 244.9928. Найдено, %: Н 1.65, С 34.28, F 38.97, N 5.71, S 12.80, m/z 244.9931.

**2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифтор-5-(трифторметил)анилин (140).** После хроматографии (EtOAc/гексан, v/v 1 : 7) и возгонки (60 °С, 0.4 Торр) получили бесцветное твёрдое вещество.  $T_{пл}$  41-42 °С. ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3477 с (NH), 3350 с (NH), 2983 сл (CH), 1624 ср, 1496 о.с (F-Ar), 1331 о.с (CF<sub>3</sub>), 1296 с, 1279 с, 1217 ср, 1153 о.с (CF<sub>3</sub>), 1105 о.с (S=O), 1043 с (CF), 978 с (CF), 937 с (CF), 717 ср. УФ (этанол),  $\lambda_{max}$  (lg $\epsilon$ ): 209 (4.30), 345 (3.65). ЯМР  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>, 400.13 МГц):  $\delta_H$  5.51 (уш.с, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.78 (д.д,  $^2J_{HF}$  55.5,  $^2J_{HF}$  54.4, 1H, CF<sub>2</sub>H) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 МГц):  $\delta_C$  109.0 (д,  $^2J_{CF}$  16.4, C-(2)), 113.0 (кв.т,  $^2J_{CF}$  ~34,  $^2J_{CF}$  ~13, C-(5)), 118.2 (т,  $^1J_{CF}$  289.9, CF<sub>2</sub>H), 121.9 (кв,  $^1J_{CF}$  275.1, CF<sub>3</sub>), 136.6 (д,  $^2J_{CF}$  16.4, C-(1)), 138.6 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  255.2,  $^2J_{CF}$  16.0,  $^3J_{CF}$  2.4, C-(4)), 143.4 (д,  $^1J_{CF}$  255.2, C-(6)), 145.2 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  248.8,  $^2J_{CF}$  14.8,  $^4J_{CF}$  4.4, C-(3)) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  (CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц):  $\delta_F$  7.8 (квинт.д,  $^3,^4J_{FF}$  22.4,  $^4J_{FH}$  9.1, 1F, F-(4)), 22.0 (м, 1F, F-(3)), 24.2 (д.д.д,  $^4J_{FF}$  23.4,  $^5J_{FH}$  12.8,  $^4J_{FF}$  9.1, 1F, F-(6)), 41.4 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  264.8,  $^2J_{FH}$  55.5,  $^5J_{FF}$  3.8, 1F, CF<sub>2</sub>H), 45.4 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  264.8,  $^2J_{FH}$  54.4,  $^5J_{FF}$  5.7, 1F, CF<sub>2</sub>H), 105.0 (т,  $^4J_{FF}$  22.7, 3F, CF<sub>3</sub>) м.д.. Вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>F<sub>8</sub>N<sub>1</sub>O<sub>1</sub>S<sub>1</sub>, %: Н 0.97, С 30.68, F 48.53, N 4.47, S 10.24, m/z 312.9802. Найдено, %: Н 1.15, С 31.04, F 48.76, N 4.43, S 9.87, m/z 312.9803.

**2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифтор-5-метоксанилин (143).** Слабо бежевое твёрдое вещество.  $T_{пл}$  87-89 °С. ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3429 ср (NH), 3332 ср (NH), 2997 сл (CH), 2970 сл (CH), 2924 сл (CH), 1645 ср, 1614 ср, 1495 о.с (F-Ar), 1439 ср, 1408 ср, 1271 ср, 1209 ср, 1122 с (CF), 1109 с (S=O), 1093 с (CF), 1039 ср, 989 с (CF), 781 сл. УФ (этанол),  $\lambda_{max}$  (lg $\epsilon$ ): 214 (4.41), 261 (3.80), 319 (3.60). ЯМР  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>, 400.13 МГц):  $\delta_H$  4.11 (т,  $^5J_{HF}$  1.9, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.24 (уш.с, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.79 (д.д,  $^2J_{HF}$  56.4,  $^2J_{HF}$  55.3, 1H, CF<sub>2</sub>H) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 МГц):  $\delta_C$  61.9 (CH<sub>3</sub>), 99.0 (д,  $^2J_{CF}$  ~16.5, C-(2)), 117.9 (т.д,  $^1J_{CF}$  287.4,  $^4J_{CF}$  2.6, CF<sub>2</sub>H), 135.4 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  243.7,

$^2J_{CF}$  15.0,  $^3J_{CF}$  4.2, C-(4)), 135.7 (д.д.д,  $^2J_{CF}$  14.5,  $^3J_{CF}$  3.9,  $^4J_{CF}$  2.6, C-(1)), 139.7 (д.т,  $^1J_{CF}$  240.8,  $^3J_{CF}$  3.3, C-(6)), 142.2 (т.д,  $^2J_{CF}$  11.6,  $^3J_{CF}$  4.2, C-(5)), 146.2 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  247.2,  $^2J_{CF}$  12.8,  $^4J_{CF}$  3.9, C-(3)) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  -4.9 (д,  $^3J_{FF}$  22.7, 1F, F-(4)), 4.1 (д,  $^5J_{FF}$  9.1, 1F, F-(6)), 20.5 (д.м,  $^3J_{FF}$  22.7, 1F, F-(3)), 41.4 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  267.4,  $^2J_{FH}$  56.4,  $^5J_{FF}$  2.3, 1F,  $CF_2H$ ), 45.3 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  267.4,  $^2J_{FH}$  55.3,  $^5J_{FF}$  4.5, 1F,  $CF_2H$ ). Вычислено для  $C_8H_6F_5N_1O_2S_1$ , %: Н 2.20, С 34.92, F 34.52, N 5.09, S 11.65, m/z 275.0034. Найдено, %: Н 2.10, С 35.10, F 34.17, N 4.88, S 12.02, m/z 275.0030.

**4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафторфенол (144).** Бесцветное твёрдое вещество.  $T_{пл}$  122 °С (с разложением). ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3431 ш (OH), 3070 ш, 2671 сл (CH), 1637 ср, 1525 ср, 1498 о.с (F-Ar), 1338 ср, 1122 о.с (CF), 1105 с (S=O), 1024 с (CF), 974 с (CF), 789 сл. УФ (этанол),  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 202 (4.39), 224 (4.21), 243 (4.11), 272 (4.15), 296 (4.33). ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  ~4 (уш.с, 1H, OH), 6.84 (т,  $^2J_{HF}$  55.5, 1H,  $CF_2H$ ). ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  2.8 (м, 2F, F-(2,6)), 23.4 (м, 2F, F-(3,5)), 43.7 (д.д.т,  $^2J_{FF}$  268.2,  $^2J_{FH}$  55.9,  $^5J_{FF}$  3.0, 1F,  $CF_2H$ ), 47.6 (д.д.т,  $^2J_{FF}$  268.2,  $^2J_{FH}$  55.1,  $^5J_{FF}$  4.2, 1F,  $CF_2H$ ). Вычислено для  $C_7H_2F_6O_2S_1$ , %: Н 0.76, С 31.83, F 43.15, S 12.14, m/z 263.9674. Найдено, %: Н 1.06, С 32.19, F 43.13, S 12.11, m/z 263.9671.

**Взаимодействие (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с фенолятом натрия в воде. Общая методика.** К раствору NaOH в воде добавляли избыток фенола. Полученный раствор добавляли по каплям при перемешивании при 40-50 °С к смеси сульфоксида и воды. После окончания прибавления смесь выдерживали при похожей температуре указанное ниже время, далее охлаждали до комнатной температуры.

а) Из эмульсии сульфоксида **73** (2.01 г, 7.48 ммоль) и воды (40 мл) ~0,6 М раствора фенолята натрия (12.7 мл, 7.87 ммоль) в течение 24 ч при 42-50 °С получена смесь, содержащая осадок. Последний отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе. Получили 2.41 г сульфоксида **126** (выход 94 %).

**(Дифторметил)(2,3,5,6-тетрафтор-4-феноксифенил)сульфоксид (126).** Белое твёрдое вещество.  $T_{пл}$  74 – 76 °С. ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 2985, 1637, 1591, 1493, 1483, 1458, 1392, 1296, 1211, 1165, 1130, 1095, 1076, 1024, 982, 711, 760, 729, 688, 660, 507, 478, 440. УФ (хлороформ),  $\lambda_{max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 267 (3.96), 272 (3.96). ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 400.13 МГц):  $\delta_H$  6.83 (д.д,  $^2J_{FH}$  56,  $^2J_{FH}$  55, 1H,  $CF_2H$ ), 7.16 (м, 5H, OPh) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100.6 МГц):  $\delta_C$  112.2 (м, C-(1)), 115.9 (C-(2',6')), 119.9 (д.д.т,  $^1J_{CF}$  293,  $^1J_{CF}$  285,  $^4J_{CF}$  ~4,  $CF_2H$ ), 124.6 (C-(4')), 129.9 (C-(3',5')), 139.1 (т.т,  $^2J_{CF}$  ~12,  $^3J_{CF}$  ~4, C-(4)), 141.5 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  258,  $^2J_{CF}$  ~12,  $^3J_{CF}$  ~5, C-(3,5)), 146.1 (д.д.д.д,  $^1J_{CF}$  257,  $^2J_{CF}$  12,  $^3J_{CF}$  ~7,  $^4J_{CF}$  ~4, C-(2,6)), 156.3 (C-(1')) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  11.8 (м, 2F, F-(3,5)), 24.2 (м, 2F, F-(2,6)), 43.4 (д.т,  $^2J_{FF}$  269,  $^2J_{FH}$  56,  $^5J_{FF}$  3, 1F,  $CF_2H$ ), 47.4 (д.т,  $^2J_{FF}$  269,  $^2J_{FH}$  55,  $^5J_{FF}$  4, 1F,  $CF_2H$ ). Вычислено для  $C_{13}H_6F_6O_2S$ , %: С 45.89, Н 1.78, F 33.50, S 9.42, m/z 339.9987. Найдено, %: С 45.82, Н 1.83, F 33.63, S 9.14, m/z 339.9988.

б) Эмульсию сульфоксида **75** (0.27 г, 1.09 ммоль) и воды (4 мл), ~1 М раствора фенолята натрия (1.1 мл, 1.10 ммоль) перемешивали в течение 3 сут при 50 °С. Органический слой анализировали при помощи ГХ-МС и ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ , соотношение соединений **75** : **145** : **146** : **147** составляло 50 : 44 : 2 : 4. Полученную смесь экстрагировали  $\text{CHCl}_3$  (3×10 мл), органические растворы объединяли, промывали водой (3×10 мл), сушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 0.32 г маслянистой массы. Соотношение соединений **75** : **145** : **146** согласно ЯМР  $^{19}\text{F}$  составляло 52 : 46 : 2.

в) Эмульсию сульфоксида **114** (0.32 г, 1.01 ммоль) и воды (4 мл), ~1 М раствора фенолята натрия (1.1 мл, 1.10 ммоль) перемешивали в течение 2 сут при 45 °С. Органический слой анализировали при помощи ГХ-МС и ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ , соотношение соединений **114** : **148** : **149** : **150** : **141** составляло 23 : 60 : 7 : 5 : 5. Полученную смесь экстрагировали  $\text{CHCl}_3$  (3×10 мл), органические растворы объединяли, промывали водой (3×10 мл), сушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 0.48 г маслянистой массы. Соотношение соединений **114** : **148** : **149** : **150** согласно ЯМР  $^{19}\text{F}$  составляло 24 : 63 : 7 : 5.

**Взаимодействие сульфоксидов 75 и 114 с фенолятом натрия в безводных условиях.**  
**Общая процедура.** К ~1 М суспензии  $\text{NaN}$  в безводном растворителе в атмосфере  $\text{Ar}$  добавляли по каплям ~1 М раствор  $\text{PhOH}$ . После прекращения выделения газа полученную суспензию при перемешивании в атмосфере  $\text{Ar}$  добавляли по каплям к ~0.5 М раствору соединения **75** или **114**. Растворитель для вышеуказанных растворов и суспензий приведён в Таблице 9. Реакционную смесь перемешивали в условиях, указанных в Таблице 9. По окончании проведения реакции растворитель отгоняли на ротационном испарителе, остаток растворяли в объёме  $\text{CHCl}_3$ , необходимом для получения ~10 % раствора, промывали эквивалентным количеством воды 3 раза, сушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Остаток охарактеризовывали ЯМР-спектроскопией  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ , а также ГХ-МС. Результаты экспериментов приведены в Таблице 9.

Таблица 9. Взаимодействие сульфоксидов **74** и **114** с PhONa в безводных условиях

№	Субстрат, м, г (v, ммоль)	PhOH, м, г (v, ммоль)	NaH, м, г (v, ммоль)	Раств-ль	t, °C	T, ч	Полу- ченная масса, г	Соотношение продуктов по ЯМР <sup>19</sup> F
1	<b>74</b> , 0.150 (0.604)	0.062 (0.659)	0.026 (0.650)	гексан/PhH (v/v 82:18)	кип.	4	0.171	<b>74 : 145 : 146</b> = 19 : 61 : 20
2	<b>74</b> , 3.70 (14.91)	1.60 (17.00)	0.67 (16.75)	PhH	65	8	4.44 <sup>a</sup>	<b>74 : 145 : 146</b> = 19 : 58 : 23
3	<b>74</b> , 0.182 (0.733)	0.075 (0.797)	0.031 (0.775)	Et <sub>2</sub> O	кип.	4	0.206	<b>74 : 145 : 146</b> = 19 : 66 : 16
4	<b>74</b> , 0.204 (0.782)	0.077 (0.818)	0.033 (0.825)	MeCN	65	2	0.214	<b>74 : 145 : 146</b> = 15 : 66 : 19
5	<b>74</b> , 0.344 (1.386)	0.266 (2.826)	0.113 (2.825)	MeCN	65	2.5	0.485 <sup>b</sup>	<b>74 : 145 : 146</b> = - : - : 100
6	<b>114</b> , 0.198 (0.626)	0.064 (0.680)	0.030 (0.750)	гексан/PhH (v/v 93:7)	25	3.5	0.230	<b>114:148:149:150</b> = 17 : 64 : 18 : -
7	<b>114</b> , 0.559 (1.768)	0.192 (2.040)	0.079 (1.975)	гексан/PhH (v/v 82:18)	25	3.5	0.626	<b>114:148:149:150</b> = 16 : 61 : 23 : -
8	<b>114</b> , 4.61 (14.58)	1.55 (16.47)	0.65 (16.25)	PhH	25	8	5.57 <sup>b</sup>	<b>114:148:149:150</b> = 18 : 56 : 25 : -
9	<b>114</b> , 0.215 (0.680)	0.073 (0.776)	0.030 (0.750)	Et <sub>2</sub> O	25	1	0.223	<b>114:148:149:150</b> = 12 : 67 : 20 : -
10	<b>114</b> , 0.184 (0.582)	0.060 (0.637)	0.024 (0.600)	Et <sub>2</sub> O	-25	4	0.204	<b>114:148:149:150</b> = 18 : 67 : 16 : -
11	<b>114</b> , 1.56 (4.93)	0.95 (10.09)	0.40 (10.00)	Et <sub>2</sub> O	30	3	2.09 <sup>г</sup>	<b>114:148:149:150</b> = - : - : 100 : -
12	<b>114</b> , 0.178 (0.563)	0.058 (0.616)	0.025 (0.625)	MeCN	25	0.5	0.191	<b>114:148:149:150</b> = 18 : 58 : 14 : 9
13	<b>114</b> , 1.79 (5.66)	1.22 (12.96)	0.50 (12.50)	MeCN	30	0.5	2.75 <sup>д</sup>	<b>114:148:149:150</b> = - : - : 64 : 36

<sup>a</sup> Перекристаллизацией из смеси гексан-PhH (v/v 3:1) при -20 °C было получено 3.62 г смеси сульфоксидов. Возгонкой при 51-65 °C (1 Торр) было получено 0.30 г соединения **74**. Аналогичной процедурой при 91-94 °C (1 Торр) получено 2.05 г соединения **145** (выход – 43 %).

Перекристаллизацией остатка из смеси гексан-PhH (v/v 3:1) был получен сульфоксид **146** (0.40 г, выход – 7 %).

<sup>b</sup> Сульфоксид **146** был очищен перекристаллизацией из смеси гексан-PhH (v/v 3:1), что дало 0.330 г продукта. Выход – 60 %.

<sup>b</sup> Перекристаллизацией из смеси гексан-PhH (v/v 3:1) при -20 °C было получено 4.25 г смеси сульфоксидов. Соединение **114** было отделено возгонкой при 71-75 °C (1.0 Торр) и соединение **148** (2.49 г, выход – 39 %) было выделено возгонкой при 97-100 °C (1.0 Торр). Остаток был перекристаллизован из гексана, что дало сульфоксид **149** (0.48 г, выход – 6 %).

<sup>r</sup> Сульфоксид **149** (1.70 г) был перекристаллизован из гексана. Выход – 74 %.

<sup>d</sup> Смесь изомеров **149** и **150** (1.57 г) в соотношении 58 : 42 была получена перекристаллизацией из гексана (выход – 60 %).

**(Дифгорметил)[3,5,6-трифтор-2-феноксифенил]сульфоксид (145).** Белое твёрдое вещество.  $T_{пл}$  70-71 °C. ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3061(сл), 3010(сл), 1605(сл), 1593(сл), 1491(сил), 1427(сп), 1362(сл), 1329(сл), 1288(сп), 1271(сп), 1236(сп), 1198(сил), 1119(сил), 1072(сил), 1022(сл), 935(сил), 876(сл), 808(сл), 748(сп), 710(сл), 688(сп), 673(сл), 544(сл), 486(сл), 465(сл), 442(сл). УФ (этанол),  $\lambda_{max}$ , нм ( $lg \epsilon$ ): 291 (3.72). ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, 400.13 МГц):  $\delta_H$  6.96 (м, 2H, H-(2',6')), 7.05 (д.д.д, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 55.3, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 54.1, <sup>5</sup>J<sub>HF</sub> 0.8, 1H, CF<sub>2</sub>H), 7.13 (т.т, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ~7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> ~1, 1H, H-(4')), 7.35 (м, 2H, H-(3',5')), 7.63 (т.д, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 10, <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> 7.4, 1H, H-(4)) м.д.; ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100.61 МГц):  $\delta_C$  111.9 (т, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 22.9, C-(4)), 115.6 (C-(2',6')), 120.3 (д.д.д, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 291, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 284, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> 5, CF<sub>2</sub>H), 123.4 (д.д, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 14, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> 7.5, C-(1)), 124.2 (C-(4')), 130.0 (C-(3',5')), 138.5 (д.д.д, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 14.3, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> ~3.5, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> ~3.5, C-(2)), 146.1 (д.д.д, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 257, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 14.9, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> ~4, C-(6)), 147.1 (д.д.д, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 255, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 14, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> 10, C-(5)), 150.7 (д.д.д, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 257, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> 8.4, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> ~3.5, C-(3)), 157.4 (C-(1')) м.д.; ЯМР <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц):  $\delta_F$  23.9 (м, 1F, F-(6)), 28.0 (д.д.д, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> 22, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 10, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> 1.5, 1F, F-(5)), 37.3 (д.д, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 14.4, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 10, 1F, F-(3)), 43.0 (д.д.д, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> 271, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 56, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 3.5, 1F, CF<sub>2</sub>H), 48.5 (д.д.д, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> 270, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 54, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 3.8, 1F, CF<sub>2</sub>H) м.д.. Вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>F<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S, %: C 48.45; H 2.19; F 29.48; S 9.95; m/z 322.0081. Найдено, %: C 48.42; H 2.22; F 29.30; S 10.03; m/z 322.0079.

**[[2-[(дифгорметил)сульфинил]-4,6-дифтор-1,3-фенилен}бис(окси)]дибензол (146).** Твёрдое белое вещество.  $T_{пл}$  113-114 °C (гексан : PhH 3:1 v/v). ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3074(сл), 3045(сл), 3018(сл), 1605(сл), 1587(сл), 1489(сп), 1468(сил), 1416(сл), 1348(сл), 1327(сл), 1261(сл), 1225(сп), 1203(сил), 1174(сп), 1161(сл), 1153(сл), 1136(сл), 1113(сил), 1093(сп), 1068(сп), 1024(сл), 989(сл), 937(сил), 899(сл), 862(сл), 804(сл), 781(сп), 750(сп), 742(сп), 729(сл), 687(сп), 565(сл), 546(сл), 500(сл), 476(сл), 463(сл). УФ (этанол),  $\lambda_{max}$ , нм ( $lg \epsilon$ ): 267 (3.56), 273 (3.60), 302 (3.86). ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, 400.13 МГц):  $\delta_H$  7.03 (м, 4H, H-(2',2'',6',6'')), 7.15 (т.т, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.4, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 0.9, 2H, H-(4',4'')), 7.20 (д.д, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 57, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 54.4, 1H, CF<sub>2</sub>H), 7.38 (м, 4H, H-(3',3'',5',5'')), 7.60 (т, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 10, 1H, H-(5)) м.д.; ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125.76 МГц):  $\delta_C$  111.8 (т, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 23.4, C-(5)), 115.9

(C-(2',2'',6',6'')), 120.3 (д.д,  $^1J_{CF}$  290,  $^1J_{CF}$  282,  $\underline{CF}_2H$ ), 124.5 (C-(4',4'')), 129.3 (д,  $^3J_{CF}$  7.2, C-(2)), 130.2 (C-(3',3'',5',5'')), 139.5 (д.д,  $^2J_{CF}$  13,  $^4J_{CF}$  4, C-(1,3)), 151.7 (д.д,  $^1J_{CF}$  257.3,  $^3J_{CF}$  9.7, C-(4,6)), 157.5 (C-(1',1'')) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  38.2 (д,  $^3J_{FH}$  10, 2F, F-(4,6)), 42.9 (д.д,  $^2J_{FF}$  272,  $^2J_{FH}$  57, 1F,  $\underline{CF}_2H$ ), 49.4 (д.д,  $^2J_{FF}$  272,  $^2J_{FH}$  54.4, 1F,  $\underline{CF}_2H$ ) м.д.. Вычислено для  $C_{19}H_{12}F_4O_3S$ , %: C 57.58; H 3.05; F 19.17; S 8.09; m/z 396.0438. Найдено, %: C 57.88; H 3.19; F 19.14; S 8.32; m/z 396.0441.

**(Дифторметил)[3,5,6-трифтор-4-(трифторметил)-2-феноксифенил]сульфоксид (148).**

Белое твёрдое вещество.  $T_{пл}$  69-70 °C. ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3068(сл), 2999(сл), 1635(сл), 1597(сл), 1473(сил), 1377(сл), 1325(сил), 1279(сл), 1254(сл), 1192(сил), 1163(сил), 1153(сил), 1124(сил), 1111(сил), 1076(ср), 1026(сл), 985(сил), 935(ср), 887(сл), 822(сл), 783(сл), 764(сл), 746(ср), 725(сл), 687(ср), 661(сл), 498(сл), 473(сл). УФ (этанол),  $\lambda_{max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 273 (3.53), 300 (3.71). ЯМР  $^1H$  ( $CD_3CN$ , 400.13 МГц):  $\delta_H$  7.02 (м, 2H, H-(2',6')), 7.05 (т,  $^2J_{HF}$  54.1, 1H,  $\underline{CF}_2H$ ), 7.18 (т.т,  $^3J_{HH}$  7.4,  $^4J_{HH}$  0.9, 1H, H-(4')), 7.38 (м, 2H, H-(3',5')) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100.61 МГц):  $\delta_C$  114.7 (кв.т,  $^2J_{CF}$  35,  $^2J_{CF}$  13, C-(4)), 115.7 (C-(2',6')), 120.3 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  292,  $^1J_{CF}$  287,  $^4J_{CF}$  4,  $\underline{CF}_2H$ ), 120.4 (кв,  $^1J_{CF}$  276,  $\underline{CF}_3$ ), 124.7 (C-(4')), 126.9 (д.д,  $^2J_{CF}$  14,  $^3J_{CF}$  ~6.5, C-(1)), 130.2 (C-(3',5')), 139.2 (д.д.д,  $^2J_{CF}$  14.5,  $^3J_{CF}$  ~4,  $^4J_{CF}$  ~4, C-(2)), 145.1 (д.д,  $^1J_{CF}$  267.4,  $^2J_{CF}$  16, C-(6)), 146.7 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  259,  $^2J_{CF}$  14.7,  $^3J_{CF}$  ~4.5, C-(5)), 148.7 (д,  $^1J_{CF}$  267.8, C-(3)), 157.2 (C-(1')) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  25.7 (д.д.т,  $^3J_{FF}$  22,  $^5J_{FF}$  15,  $^5J_{F-CF_2H}$  ~4, 1F, F-(6)), 26.4 (д.кв.д,  $^3J_{FF}$  22,  $^4J_{F-CF_3}$  22,  $^4J_{FF}$  3.8, 1F, F-(5)), 35.8 (кв.д.д,  $^4J_{F-CF_3}$  22,  $^5J_{FF}$  ~15,  $^4J_{FF}$  3.8, F-(3)), 43.5 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  269.7,  $^2J_{FH}$  55.9,  $^5J_{FF}$  3.0, 1F,  $\underline{CF}_2H$ ), 48.5 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  269.7,  $^2J_{FH}$  54.4,  $^5J_{FF}$  4.5, 1F,  $\underline{CF}_2H$ ), 104.9 (т,  $^4J_{FF}$  22, 3F,  $\underline{CF}_3$ ) м.д.. Вычислено для  $C_{14}H_6F_8O_2S$ , %: C 43.09; H 1.55; F 38.95; S 8.22; m/z 389.9955. Найдено, %: C 43.27; H 1.62; F 39.07; S 8.42; m/z 389.9952.

**{2-[(дифторметил)сульфинил]-4,6-дифтор-5-(трифторметил)-1,3-фенилен}бис(окси)дибензол (149).** Белое твёрдое вещество.  $T_{пл}$  110-111 °C (гексан). ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3064 (сл), 3045 (сл), 3020 (сл), 1620 (сл), 1605 (сл), 1595 (ср), 1491 (сил), 1466 (сил), 1371 (сл), 1317 (сил), 1252 (ср), 1198 (сил), 1165 (сил), 1142 (сил), 1109 (сил), 1072 (ср), 1024 (сл), 989 (сил), 935 (ср), 843 (сил), 754 (ср), 723 (сил), 688 (ср), 565 (сил), 490 (сил). УФ (этанол),  $\lambda_{max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 266 (3.50), 273 (3.51), 312 (3.85). ЯМР  $^1H$  ( $CD_3CN$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  7.08 (м, 4H, H-(2',2'',6',6'')), 7.18 (т.т,  $^3J_{HH}$  7.4,  $^4J_{HH}$  1.0, 2H, H-(4',4'')), 7.19 (д.д,  $^2J_{HF}$  56,  $^2J_{HF}$  54, 1H,  $\underline{CF}_2H$ ), 7.40 (м, 4H, H-(3',3'',5',5'')) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100.61 МГц):  $\delta_C$  114.8 (кв.т,  $^2J_{CF}$  34,  $^2J_{CF}$  13, C-(5)), 115.9 (C-(2',2'',6',6'')), 120.6 (кв,  $^1J_{CF}$  276,  $\underline{CF}_3$ ), 120.7 (д.д,  $^1J_{CF}$  291.4,  $^1J_{CF}$  283.4,  $\underline{CF}_2H$ ), 124.5 (C-(4',4'')), 130.2 (C-(3',3'',5',5'')), 132.9 (д,  $^3J_{CF}$  7.0, C-(2)), 140.1 (д.д,  $^2J_{CF}$  13.6,  $^4J_{CF}$  4.6, C-(1,3)), 149.5 (д,  $^1J_{CF}$  268.5, C-(4,6)), 157.5 (C-(1',1'')) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  36.7 (кв,  $^4J_{FF}$  22.7, 2F, F-(4,6)), 43.2 (д.д,  $^2J_{FF}$  272,  $^2J_{FH}$  56, 1F,  $\underline{CF}_2H$ ), 50.0 (д.д,  $^2J_{FF}$  272,  $^2J_{FH}$  54, 1F,  $\underline{CF}_2H$ ), 105.0

(т,  $^4J_{FF}$  22.7, 3F,  $\underline{CF}_3$ ) м.д.. Вычислено для  $C_{20}H_{11}F_7O_3S$ , %: С 51.73; Н 2.39; F 28.61; S 6.90; m/z 464.0312. Найдено, %: С 51.49; Н 2.46; F 28.65; S 6.96; m/z 464.0319.

**{[2-(дифторметил)сульфинил]-3,6-дифтор-5-(трифторметил)-1,4-фенилен}бис(окси)дибензол (150)**. Охарактеризован в смеси с соединением **149** (соотношение изомеров **149** : **150** = 58 : 42 по ЯМР  $^{19}F$ ). ЯМР  $^1H$  ( $CD_3CN$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  7.02 (д.д.д,  $^2J_{HF}$  55,  $^2J_{HF}$  54,  $^5J_{HF} \sim 1$ , 1H,  $\underline{CF}_2H$ ),  $\sim 7.07$  (м, 2H,  $H_{1Ph}$ -(2,6), 7.09 (м, 2H,  $H_{4Ph}$ -(2,6),  $\sim 7.18$  (1H,  $H_{1Ph}$ -(4)), 7.20 (т.т,  $^3J_{HH}$  7.4,  $^4J_{HH} \sim 1.0$ , 1H,  $H_{4Ph}$ -(4),  $\sim 7.40$  (м, 4H,  $H_{1Ph}$  и  $4Ph$ -(3,5)) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 75.47 МГц):  $\delta_C$  115.2 ( $C_{1Ph}$  или  $4Ph$ -(2,6)), 115.7 ( $C_{1Ph}$  или  $4Ph$ -(2,6)), 119.7 (кв.д.д,  $^2J_{CF}$  33,  $^2J_{CF}$  10.5,  $^3J_{CF} \sim 2.2$ , C-(5)), 120.4 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  292,  $^1J_{CF}$  286,  $^4J_{CF} \sim 5$ ,  $\underline{CF}_2H$ ), 121.2 (кв.м,  $^1J_{CF}$  276,  $\underline{CF}_3$ ), 124.0 ( $C_{1Ph}$  или  $4Ph$ -(4)), 124.5 ( $C_{1Ph}$  или  $4Ph$ -(4)), 126.7 (д.д,  $^2J_{CF}$  15.7,  $^3J_{CF}$  6.9, C-(2)), 130.0 ( $C_{1Ph}$  или  $4Ph$ -(3,5)), 130.1 ( $C_{1Ph}$  или  $4Ph$ -(3,5)), 138.8 (д,  $^2J_{CF} \sim 15.5$ , C-(4)), 139.9 (д.д,  $^2J_{CF} \sim 19$ ,  $^3J_{CF}$  4, C-(1)), 149.3 (д.д,  $^1J_{CF}$  267,  $^4J_{CF} \sim 2$ , C-(6)), 151.3 (д.д,  $^1J_{CF}$  260,  $^4J_{CF}$  3.6, C-(3)), 157.3 (д,  $^4J_{CF}$  1.9, C-(1') или (1'')), 157.4 (д,  $^4J_{CF}$  1.7, C-(1') или C-(1'')) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  35.3 (кв.д,  $^4J_{FF}$  27,  $^5J_{FF}$  15.1, 1F, F-(6)), 36.0 (д.т,  $^5J_{FF}$  15.1,  $^5J_{FF}$  4.5, 1F, F-(3)), 43.2 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  268.2,  $^2J_{FH}$  55,  $^5J_{FF}$  4.5, 1F,  $\underline{CF}_2H$ ), 48.0 (д.д.д,  $^2J_{FF}$  268.2,  $^2J_{FH}$  54,  $^5J_{FF}$  4.5, 1F,  $\underline{CF}_2H$ ), 105.0 (д,  $^4J_{FF}$  27, 3F,  $\underline{CF}_3$ ) м.д. Вычислено для **149** + **150** ( $C_{20}H_{11}F_7O_3S_1$ ), %: С 51.73; Н 2.39; F 28.61; S 6.90; m/z 464.0312. Найдено, %: С 51.73; Н 2.38; F 28.79; S 6.80; m/z 464.0317.

**Исследование возможности обратимости в реакции сульфоксида 114 с PhONa**. Раствор фенола (0.127 г, 1.394 ммоль) в MeCN (1.3 мл) при перемешивании в атмосфере Ar добавляли к суспензии гидрида натрия (0.054 г, 1.350 ммоль) в MeCN (1.4 мл). После прекращения выделения газа полученную суспензию добавляли к раствору соединения **114** (0.210 г, 0.664 ммоль) в MeCN (1.3 мл) при перемешивании в атмосфере аргона. Полученную смесь перемешивали при 23-27 °С в течение 0.5 ч и анализировали с помощью ЯМР  $^{19}F$ , согласно которому образовывались сульфоксиды **149** и **150** в соотношении 66 : 34. К данной реакционной смеси добавляли сульфоксид **149** (0.068 г, 0.146 ммоль), в результате чего соотношение сульфоксидов **149** и **150** стало 72 : 28 (ЯМР  $^{19}F$ ). Полученную смесь перемешивали при 23 °С в течение 0.5 ч и повторно анализировали с помощью ЯМР  $^{19}F$ . Соотношение сульфоксидов **149** и **150** не изменилось.

**Взаимодействие (дифторметил)[3,5,6-трифтор-2-феноксифенил]сульфоксида (145) и (дифторметил)[3,5,6-трифтор-4-(трифторметил)-2-феноксифенил]сульфоксида (148) с фенолом в присутствии ДБУ. Общая процедура**. При перемешивании в атмосфере Ar  $\sim 1$  М раствор фенола добавляли к  $\sim 1$  М раствору (в случае MeCN) или эмульсии (в случае Et<sub>2</sub>O или PhH) ДБУ. Полученный раствор (в случае MeCN) или эмульсию (в случае Et<sub>2</sub>O или PhH) при перемешивании в атмосфере Ar добавляли к раствору соединения **145** или **148** ( $\sim 0.5$  М). Полученную смесь перемешивали при определенной температуре в атмосфере Ar и

контролировали ход реакции с помощью ЯМР  $^{19}\text{F}$ . Количества реагентов, условия и результаты приведены в Таблице 10.

Таблица 10. Взаимодействие соединений **145** и **148** с PhOH и ДБУ

№	Субстрат, м, г (v, ммоль)	PhOH, м, г (v, ммоль)	ДБУ, м, г (v, ммоль)	Р-ль	t, °C	T, ч	Продукты (соотношение)
1	<b>145</b> , 0.146 (0.453)	0.046 (0.488)	0.072 (0.473)	PhH	60	10	<b>146</b> (100)
2	<b>145</b> , 0.178 (0.552)	0.057 (0.606)	0.090 (0.591)	MeCN	60	2.5	<b>146</b> (100)
3	<b>148</b> , 0.150 (0.384)	0.038 (0.404)	0.062 (0.407)	PhH	25	4	<b>149:150</b> (72 : 28)
4	<b>148</b> , 0.155 (0.397)	0.038 (0.404)	0.061 (0.401)	Et <sub>2</sub> O	25	1	<b>149:150</b> (64 : 36)
5	<b>148</b> , 0.176 (0.451)	0.045 (0.478)	0.076 (0.499)	MeCN	30	0.5	<b>149:150</b> (50 : 50)

**Фенолят триэтилбензиламмония** ( $[\text{NBnEt}_3]^+[\text{OPh}]^-$ ). В системе Шлэнка к промытому эфиром (2×5 мл) в атмосфере Ar гидриду натрия (1.79 г, 44.75 ммоль) при перемешивании добавляли по каплям раствор фенола (3.77 г, 40.06 ммоль) в ТГФ (35 мл). По окончании выделения водорода полученный раствор отфильтровывали. Остаток промывали ТГФ (5×5 мл), полученные растворы объединяли в реакционном сосуде. Раствор ТЭБАХ (10.16 г, 44.60 ммоль) в MeCN (120 мл) прибавляли к раствору PhONa. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 суток. Полученную массу переносили в пробирки для центрифуги при помощи шприца. После центрифугирования был отделён осадок NaCl (2.34 г, 40.04 ммоль). Раствор был перенесён в систему Шлэнка, растворитель был удалён при пониженном давлении. Было получено 11.35 г соли **158** (коричневое масло). Выход – 99 %. Добавлением MeCN (150 мл) к соли **158** был получен 0.253 М раствор. Концентрация была определена при помощи ЯМР  $^1\text{H}$  относительно внутреннего количественного стандарта (ДМСО). ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3417 (сил), 3059 (сил), 3009 (сил), 2989 (сил), 2951 (сп), 2584 (сл), 2156 (сл), 1809 (сл), 1711 (сл), 1585 (сил), 1477 (сил), 1396 (сил), 1379 (м), 1250 (сил), 1180 (сп), 1157 (сп), 1120 (сл), 1099 (сл), 1082 (сп), 1070 (сп), 1049 (сл), 1030 (сп), 1009 (сп), 989 (сп), 941 (сл), 903 (сл), 883 (сл), 823 (сп), 791 (сп), 756 (сил), 700 (сил), 617 (сл), 550 (сл), 517 (сп), 500 (сл), 463 (сл), 438 (сл). УФ,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 209 (4.14), 271 (3.36). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  1.33 (т,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3, 9H, 3Me), 3.13 (кв,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.31 (с, 2H,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ), 6.53 (т,  $^3J_{\text{HH}}$  7.2, 1H,  $\text{H}_{\text{PhO}^-}$ (4)), 6.61 (м, 2H,  $\text{H}_{\text{PhO}^-}$ (2,6)), 7.04 (м, 2H,  $\text{H}_{\text{PhO}^-}$ (3,5)), 7.44-7.58 (м, 5H,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ) м.д.; ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 125.76 МГц):  $\delta_{\text{C}}$  8.2 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 53.2 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 60.9 ( $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ), 114.7 ( $\text{C}_{\text{PhO}^-}$ (4)), 118.4 ( $\text{C}_{\text{PhO}^-}$ (2,6)), 128.4 ( $\text{C}_{\text{Bn}}$ (1)), 129.9 ( $\text{C}_{\text{PhO}^-}$ (3,5)), 130.0 ( $\text{C}_{\text{Bn}}$ (3,5)), 131.2 ( $\text{C}_{\text{Bn}}$ (4)), 133.4 ( $\text{C}_{\text{Bn}}$ (2,6)), 165.7 ( $\text{C}_{\text{PhO}^-}$ (1)) м.д.

**Взаимодействие (дифторметил)[3,5,6-трифтор-4-(трифторметил)-2-феноксифенил]сульфоксида (148) с бензилтриэтиламмонийфенолятом. Общая методика.** К раствору сульфоксида **148** при низкой температуре в атмосфере Ar добавляли 0.3 экв

раствора (в случае MeCN) или 0.45 экв эмульсии (в случае Et<sub>2</sub>O) соли аммония. После перемешивания в атмосфере Ar в течение определённого времени полученную смесь анализировали при помощи ЯМР <sup>19</sup>F.

1) Из раствора сульфоксида **148** (0.160 г, 0.410 ммоль) в Et<sub>2</sub>O (1 мл), эмульсии [NBnEt<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[OPh]<sup>-</sup> (0.053 г, 0.186 ммоль) в Et<sub>2</sub>O (10 мл) при -25 °С в течение 1 ч получили смесь соединений **148**, **149** и **150** в соотношении 58 : 28 : 13 согласно ЯМР <sup>19</sup>F.

2) Из раствора сульфоксида **148** (0.229 г, 0.587 ммоль) в MeCN (12 мл), 0.253 М раствора [NBnEt<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[OPh]<sup>-</sup> в MeCN (0.700 мл, 0.177 ммоль) при -30 °С в течение 0.5 ч получили смесь соединений **148**, **149** и **150** в соотношении 72 : 14 : 14 согласно ЯМР <sup>19</sup>F.

**Восстановление 1-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафтор-4-[(перфторфенил)сульфинил]бензола (118) до (дифторметил){2,3,5,6-тетрафтор-4-[(перфторфенил)тио]фенил}сульфана (117) ацетилхлоридом.** К соединению **118** (1.26 г, 2.73 ммоль) добавляли ацетилхлорид (8.19 г, 104.33 ммоль). Полученный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 5 ч. Затем избыток ацетилхлорида отгоняли и остаток выливали в воду (30 мл). Полученный осадок отфильтровывали, сушили в токе воздуха. Получено 1.08 г сульфана **117** (выход – 92 %). Аналитические характеристики сульфана **117** соответствуют литературным данным [12].

**Взаимодействие бисульфоксида 118 с фенолятом натрия с последующим восстановлением полученной смеси AcCl. Общая методика.**

К ~1 М суспензии NaN в безводном растворителе в атмосфере Ar добавляли по каплям ~1 М раствор PhOH. После прекращения выделения газа полученную суспензию при перемешивании в атмосфере Ar добавляли по каплям к ~0.5 М раствору соединения **118**. Полученную реакционную смесь кипятили в течение 2 ч. Из полученной смеси отгоняли растворитель, затем остаток растворяли в 50 мл CHCl<sub>3</sub>. Раствор промывали водой (3×50 мл), сушили MgSO<sub>4</sub>. Затем растворитель отгоняли и к остатку добавляли толуол и ацетилхлорид. Для достижения полной конверсии сульфоксидов в соответствующие сульфаны полученный раствор кипятили в течение 4 недель. Затем избыток ацетилхлорида и толуола отгоняли. Полученный остаток растворяли в смеси CHCl<sub>3</sub> (50 мл) и воды (50 мл). К полученной смеси добавляли Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до pH ~8. Органический слой отделяли, промывали водой (3×50 мл), сушили MgSO<sub>4</sub>, растворитель отгоняли на ротационном испарителе, и продукт анализировали с помощью ГХ-МС и количественной ЯМР <sup>19</sup>F-спектроскопии с использованием в качестве внутреннего количественного стандарта фторбензола (PhF).

**Реакция в MeCN.** Из раствора фенола (1.48 г, 15.73 ммоль) в MeCN (15 мл), суспензии NaN (0.61 г, 15.25 ммоль) в MeCN (15 мл) и раствора соединения **118** (6.81 г, 14.73 ммоль) в MeCN (30 мл) получили 7.94 г массы, дальнейшая обработка которой AcCl (34.05 г, 0.434 моль)

и толуолом (5.44 г, 59.04 ммоль) дала 7.15 г смеси сульфидов **117** : **151** : **152** : **153** : **154** в соотношении 29 : 31 : 16 : 18 : 6 соответственно (ЯМР  $^{19}\text{F}$ ). Выходы продуктов составили 24% (**117**), 26% (**151**), 13% (**152**), 15% (**153**), 5% (**154**).

**Реакция в PhH.** Из раствора фенола (1.35 г, 14.34 ммоль) в PhH (15 мл), суспензии NaH (0.57 г, 14.25 ммоль) в PhH (15 мл) и раствора соединения **118** (6.29 г, 13.61 ммоль) в PhH (27 мл) получили 7.23 г массы, дальнейшая обработка которой  $\text{AsCl}$  (52.88 г, 0.674 моль) и толуолом (5.06 г, 54.92 ммоль) дала 7.01 г смеси сульфидов **117** : **154** : **155** : **156** в соотношении 23 : 50 : 15 : 11 соответственно (ЯМР  $^{19}\text{F}$ ). Выходы продуктов составили 19% (**117**), 40% (**154**), 12% (**155**), 9% (**156**).

**Встречные синтезы соединений 151-153. Реакции полифторарилсульфидов с фенолом в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .** К раствору сульфана в ДМФА при перемешивании добавляли  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и раствор фенола в ДМФА. Полученную смесь перемешивали при определённых условиях. Затем растворитель отгоняли в вакууме при 14 Торр. К остатку добавляли воду (50 мл) и образовавшийся осадок отделяли, промывали водой (3 × 50 мл) и высушивали в токе воздуха. Конечный продукт получали возгонкой или перекристаллизацией.

**(Дифторметил){2,3,5,6-тетрафтор-4-[(2,3,5,6-тетрафтор-4-феноксифенил)тио]фенил}сульфан (**151**).** Из раствора сульфида **117** (3.20 г, 7.44 ммоль) в ДМФА (12 мл),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.11 г, 8.03 ммоль), раствора фенола (0.72 г, 7.65 ммоль) в ДМФА (4 мл) перемешиванием при 42 °С в течение 5 ч был получен сульфид **151**. После возгонки (135-140 °С, 1 Торр) было получено 3.38 г указанного соединения (выход – 90 %).  $T_{\text{пл}}$  68-71 °С. ИК (KBr,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1635 (сл), 1624 (сл), 1593 (ср), 1483 (сил), 1471 (сил), 1437 (ср), 1408 (сл), 1387 (сл), 1313 (ср), 1296 (сл), 1252 (сл), 1207 (сил), 1196 (ср), 1169 (сл), 1149 (сл), 1105 (ср), 1090 (ср), 1074 (ср), 1059 (ср), 1047 (ср), 1024 (сл), 980 (сил), 964 (сил), 868 (ср), 812 (ср), 781 (сл), 744 (ср), 723 (сл), 687 (ср), 631 (сл), 619 (сл), 588 (сл), 496 (сл). УФ (этанол),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 205 (4.52), 259 (4.23), 266 (4.23), 273 (4.25). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  7.05 (м, 2H, H-(2'',6'')), 7.11 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  55.2, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 7.17 (т,  $^3J_{\text{HH}}$  7.5, 1H, H-(4'')), 7.38 (м, 2H, H-(3'',5'')) м.д.; ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125.76 МГц):  $\delta_{\text{C}}$  105.5 (т,  $^2J_{\text{CF}}$  20.3, C-(1')), 106.8 (т.т,  $^2J_{\text{CF}}$  21,  $^3J_{\text{CF}} \sim 3.5$ , C-(1)), 115.7 (т,  $^2J_{\text{CF}}$  19.0, C-(4)), 116.0 (C-(2'',6'')), 118.3 (т,  $^1J_{\text{CF}} \sim 280.5$ ,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 124.4 (C-(4'')), 130.1 (C-(3'',5'')), 136.2 (т.т,  $^2J_{\text{CF}} \sim 13$ ,  $^3J_{\text{CF}} \sim 3.5$ , C-(4')), 142.0 (д.м,  $^1J_{\text{CF}}$  255, C-(2',6') или (3',5')), 146.8 (д.м,  $^1J_{\text{CF}}$  252, C-(2',6') или (3',5')), 147.8 (д.м,  $^1J_{\text{CF}} \sim 252$ , C-(2,3,5,6)), 157.1 (C-(1'')) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  -9.7 (м, 2F, F-(3'',5'')), 29.5 (м, 2F, F-(2',6') или (3,5)), 29.7 (м, 2F, F-(2',6') или (3,5)), 32.4 (м, 2F, F-(2,6)), 70.9 (д.т,  $^2J_{\text{FH}}$  55.9,  $^5J_{\text{FF}}$  4.5, 2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д.. Вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_6\text{F}_{10}\text{OS}_2$ , %: C 45.25; H 1.20; F 37.67; S 12.71; m/z 503.9695. Найдено, %: C 45.39; H 1.21; F 37.60; S 12.66; m/z 503.9691.

**(Дифторметил)(2,3,5,6-тетрафтор-4-феноксифенил)сульфан (152).** Из раствора сульфида **71** (0.91 г, 3.64 ммоль) в ДМФА (6 мл),  $K_2CO_3$  (0.62 г, 4.49 ммоль), раствора фенола (0.36 г, 3.83 ммоль) в ДМФА (2 мл) перемешиванием при 46-50 °С в течение 5 ч был получен сульфид **152**. После возгонки (71-77 °С, 0.5-0.6 Торр) было получено 0.91 г указанного соединения (выход – 77 %).  $T_{пл}$  44-45. ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1637 (сл), 1591 (ср), 1491 (сил), 1456 (ср), 1406 (ср), 1387 (сл), 1315 (ср), 1288 (сл), 1209 (сил), 1163 (сл), 1136 (сл), 1093 (ср), 1078 (сил), 1049 (сил), 1001 (сл), 976 (сил), 904 (сл), 872 (ср), 835 (сл), 816 (сл), 771 (сл), 750 (сил), 731 (ср), 692 (ср), 669 (сл), 656 (сл), 604 (сл), 552 (сл), 484 (сл), 465 (сл). УФ (этанол),  $\lambda_{max}$ , нм ( $lg \epsilon$ ): 210 (4.32), 248 (3.97). ЯМР  $^1H$  ( $CD_3CN$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  7.08 (м, 2H, H-(2',6')), 7.10 (т,  $^1J_{HF}$  55, 1H,  $CF_2H$ ), 7.19 (т.т,  $^3J_{HH} \sim 7$ ,  $^4J_{HH}$  1, 1H, H-(4')), 7.40 (м, 2H, H-(3',5')) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta_C$  100.4 (т.м,  $^2J_{CF} \sim 21$ , C-(1)), 116.1 (C-(2',6')), 118.5 (т,  $^1J_{CF}$  280.0,  $CF_2H$ ), 124.4 (C-(4')), 130.1 (C-(3',5')), 137.0 (т.т,  $^2J_{CF} \sim 13$ ,  $^3J_{CF} \sim 4$ , C-(4)), 142.0 (д.м,  $^1J_{CF}$  253, C-(3,5)), 148.8 (д.д.т,  $^1J_{CF}$  250,  $^2J_{CF} \sim 12$ ,  $^3J_{CF} \sim 3.7$ , C-(2,6)), 157.0 (C-(1')) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  9.8 (м, 2F, F-(3,5)), 31.2 (м, 2F, F-(2,6)), 70.4 (д.т,  $^1J_{FH}$  56,  $^4J_{FH} \sim 4$ ,  $CF_2H$ ) м.д.. Вычислено для  $C_{13}H_6F_6OS$ , %: C 48.16; H 1.87; F 35.16; S 9.89; m/z 324.0038. Найдено, %: C 47.86; H 1.96; F 35.19; S 9.93; m/z 324.0034.

**Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-феноксифенил)сульфан (153).** Из раствора сульфида **195** (1.08 г, 5.95 ммоль) в ДМФА (6 мл),  $K_2CO_3$  (1.08 г, 7.81 ммоль), раствора фенола (0.56 г, 5.95 ммоль) в ДМФА (6 мл) перемешиванием при 20-22 °С в течение 6 ч был получен сульфид **153**. После перекристаллизации (гексан/PhH, v/v 1 : 3) было получено 1.27 г указанного соединения (выход – 73 %).  $T_{пл}$  126-129 °С. ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1593 (ср), 1489 (сил), 1400 (сл), 1281 (сл). 1203 (сил), 1169 (ср), 1088 (ср), 1074 (сл), 1024 (сл), 978 (ср), 868 (ср), 744 (ср), 687 (сл), 496 (сл). УФ (этанол),  $\lambda_{max}$ , нм ( $lg \epsilon$ ): 254 (4.28), 258 (4.28), 265 (4.27), 272 (4.23). ЯМР  $^1H$  ( $CD_3CN$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  7.05 (м, 4H, H-(2',2'',6',6'')), 7.17 (т,  $^3J_{HH}$  7.4, 2H, H-(4',4'')), 7.38 (м, 4H, H-(3',3'',5',5'')) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 125.76 МГц):  $\delta_C$  106.8 (т,  $^2J_{CF} \sim 20$ , C-(1)), 115.9 (C-(2',2'',6',6'')), 124.3 (C-(4',4'')), 130.0 (C-(3',3'',5',5'')), 135.6 (т,  $^2J_{CF} \sim 13$ , C-(4)), 141.9 (д.д,  $^1J_{CF}$  255,  $^2J_{CF} \sim 15$ , C-(3,5)), 147.8 (д.д,  $^1J_{CF}$  250,  $^2J_{CF} \sim 12$ , C-(2,6)), 157.0 (C-(1',1'')) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  9.6 (м, 4F, F-(3,5)), 28.9 (м, 4F, F-(2,6)) м.д.. Вычислено для  $C_{24}H_{10}F_8O_2S$ , %: C 56.04; H 1.96; F 29.55; S 6.23; m/z 514.0268. Найдено, %: C 55.98; H 1.94; F 29.73; S 6.33; m/z 514.0278.

**Взаимодействие сульфоксида 121 с фенолятом натрия. Общая методика.** К раствору PhOH в атмосфере Ar добавляли суспензию NaH. По окончании выделения газа полученную суспензию при перемешивании в атмосфере Ar добавляли по каплям к раствору соединения **121**. Полученную смесь кипятили в течение 6 ч. По окончании реакции растворитель отгоняли на ротационном испарителе и остаток растворяли в  $CHCl_3$  (30 мл), промывали водой (3×30 мл) и

сушили MgSO<sub>4</sub>. Затем CHCl<sub>3</sub> отгоняли на ротационном испарителе, остаток обрабатывали так, как показано ниже, получая соединения **196** и **197**.

**{4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,6-трифтор-5-феноксифенил}(перфторфенил)сульфан (196)**. Из раствора сульфоксида **121** (5.22 г, 11.70 ммоль) в PhH (23 мл), раствора PhOH (0.31 г, 3.29 ммоль) в PhH (3.3 мл), суспензии NaN (0.13 г, 3.25 ммоль) в PhH (3.3 мл) после отгонки растворителя было получено 5.11 г массы. После того, как раствор данной массы в CHCl<sub>3</sub> был промыт водой, а сам растворитель был отогнан, непрореагировавший сульфоксид **121** был отделён возгонкой (97-106 °С при 0.8-0.5 Торр). Остаток был перекристаллизован из смеси гексан-PhH (v/v 3:1), в результате чего получено 0.46 г соединения **196**. Выход – 27 %. T<sub>пл</sub> 96 °С. ИК (KBr, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 1643 (сл), 1603 (сл), 1591 (сл), 1522 (сил), 1493 (сил), 1464 (сил), 1421 (сл), 1408 (сл), 1373 (сл), 1286 (сл), 1267 (сл), 1244 (ср), 1205 (ср), 1169 (сл), 1157 (сл). УФ (этанол), λ<sub>max</sub>, нм (lg ε): 207 (4.49), 253 (3.97), 287 (4.11). ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, 400.13 МГц): δ<sub>H</sub> 6.93 (м, 2H, H-(2',6')), 7.03 (т, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 55, 1H, CF<sub>2</sub>H), 7.15 (т, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.3, 1H, H-(4')), 7.36 (м, 2H, H-(3',5')) м.д.; ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100.61 МГц): δ<sub>C</sub> 104.9 (т.м, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> ~20, C<sub>C6F5</sub>-(1)), 115.6 (C-(2',6')), 118.5 (т, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> ~19, C-(1)), 120.3 (д.д.д, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 291, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 285, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> 5, CF<sub>2</sub>H), 123.6 (д.д, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> ~14, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> ~7, C-(4)), 124.5 (C-(4')), 130.2 (C-(3',5')), 138.0 (д.м, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 254.9, C<sub>C6F5</sub>-(3,5)), 138.5 (д.м, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> ~19, C-(5)), 142.9 (д.т.м, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 258.6, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> ~14, C<sub>C6F5</sub>-(4)), 146.4 (д.м, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 260, C-(2) или (3)), 147.2 (д.м, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 255, C-(2) или (3)), 147.4 (д.м, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 247, C<sub>C6F5</sub>-(2,6)), 150.7 (д.м, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 257, C-(6)), 157.2 (C-(1')) м.д.; ЯМР <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц): δ<sub>F</sub> 2.5 (м, 2F, F<sub>C6F5</sub>-(3,5)), 12.8 (т.т, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> 20, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> ~3.5, 1F, F<sub>C6F5</sub>-(4)), 25.1 (д.д.д.д, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> 23, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> ~14, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 4, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 3, 1F, F-(3)), 30.3 (м, 2F, F<sub>C6F5</sub>-(2,6)), 32.1 (д, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> 23, 1F, F-(2)), 41.5 (д, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 13.6, 1F, F-(6)), 43.2 (д.д.д, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> 270, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 55, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 3.0, 1F, CF<sub>2</sub>H), 48.5 (д.д.д, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> 270, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 55, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 4, 1F, CF<sub>2</sub>H) м.д.. Вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>6</sub>F<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, %: С 43.86; Н 1.16; F 36.51; S 12.32; m/z 519.9644. Найдено, %: С 43.95; Н 1.19; F 36.89; S 12.00; m/z 519.9645

**{4-[(дифторметил)сульфинил]-2,6-дифтор-3,5-дифеноксифенил}(перфторфенил)сульфан (197)**. Из раствора сульфоксида **121** (1.37 г, 3.07 ммоль) в PhH (3 мл), раствора PhOH (0.60 г, 6.38 ммоль) в PhH (6 мл), суспензии NaN (0.26 г, 6.50 ммоль) в PhH (6 мл) после перекристаллизации из гексана получено 1.36 г сульфана **197** (выход – 75 %). T<sub>пл</sub> 132 °С. ИК (KBr, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 1637 (сл), 1603 (сл), 1591 (сл), 1574 (сл), 1516 (сил), 1489 (сил), 1448 (сил), 1379 (сл), 1362 (сл), 1290 (сл), 1255 (сл), 1238 (ср), 1203 (сил), 1169 (сл), 1117 (ср), 1095 (сил), 1078 (сил), 1022 (сл), 1005 (сл), 974 (сил), 928 (сл), 899 (сл), 862 (ср), 841 (сл), 829 (сл), 808 (сл), 752 (ср), 725 (сл), 692 (ср), 646 (сл), 621 (сл), 563 (сл), 501 (сл), 480 (сл). УФ (этанол), λ<sub>max</sub>, нм (lg ε): 206 (4.65), 208 (4.65), 210 (4.64), 215 (4.62), 290 (4.17). ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, 400.13 МГц): δ<sub>H</sub> 6.99 (м, 4H, H-(2',2'',6',6'')), 7.15 (т, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.4, 2H, H-(4'',4'')), 7.17 (т, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> ~55, 1H, CF<sub>2</sub>H), 7.37 (м, 4H, H-(3',3'',5',5'')). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100.61 МГц): δ<sub>C</sub> 105.4 (т, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> ~20, C<sub>C6F5</sub>-(1)), 115.5 (C-(2',2'',6',6'')), 118.1 (т, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> ~19, C-(1)), 120.6 (д.д, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 290, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 282, CF<sub>2</sub>H), 124.2 (C-(4',4'')),

129.4 (д,  $^3J_{CF}$  7.7, C-(4)) 130.0 (C-(3',3'',5',5'')), 137.9 (д.м,  $^1J_{CF}$  258, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-(3,5)), 139.4 (д.д,  $^2J_{CF}$  14.4,  $^4J_{CF}$  3.5, C-(3,5)), 142.5 (д.м,  $^1J_{CF}$  258.2, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-(4)), 147.0 (д.м,  $^1J_{CF}$  ~251, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-(2,6)), 151.5 (д,  $^1J_{CF}$  257.1, C-(2,6)), 157.5 (C-(1',1'')). ЯМР  $^{19}F$  (CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц):  $\delta_F$  2.2 (м, 2F, F<sub>C6F5</sub>-(3,5)), 12.1 (т,  $^3J_{FF}$  20, 1F, F<sub>C6F5</sub>-(4)), 29.6 (м, 2F, F<sub>C6F5</sub>-(2,6)), 42.7 (с, 2F, F-(2,6)), 43.3 (д.д,  $^2J_{FF}$  271.9,  $^2J_{FH}$  56, 1F, CF<sub>2</sub>H), 49.9 (д.д,  $^2J_{FF}$  271.9,  $^2J_{FH}$  54, 1F, CF<sub>2</sub>H). Вычислено для C<sub>25</sub>H<sub>11</sub>F<sub>9</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, %: С 50.51; Н 1.87; F 28.76; S 10.79. Найдено, %: С 50.63; Н 2.05; F 28.80; S 11.01; Вычислено для C<sub>25</sub>H<sub>11</sub>F<sub>9</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, m/z 578.0057. Найдено, m/z 578.0077 (C<sub>25</sub>H<sub>11</sub>F<sub>9</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, [M – O]<sup>+</sup>). М 595.

**Восстановление сульфоксидов 196 и 197 при помощи ацетилхлорида. Общая методика.** К сульфоксиду последовательно добавляли толуол и АсСl. Полученный раствор кипятили в течение 5 ч, избыток ацетилхлорида отгоняли, остаток растворяли в смеси воды и СНСl<sub>3</sub> (30 + 30 мл). К полученной смеси добавляли Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до рН ~8. Органику отделяли, промывали водой (3×30 мл), сушили MgSO<sub>4</sub>, растворитель отгоняли. Остаток обрабатывали так, как показано ниже.

**(Дифторметил){2,3,5-трифтор-4-[(перфторфенил)тио]-6-феноксифенил}сульфан (154).** Из соединения **196** (0.24 г, 0.46 ммоль), ацетилхлорида (0.83 г, 10.57 ммоль) и толуола (0.11 г, 1.19 ммоль) после возгонки (130-142 °С, 0.4 - 0.3 Торр) получено 0.17 г сульфана **154** (выход – 73 %). Т<sub>пл</sub> 64-67 °С. ИК (КВг,  $\nu_{max}$ , см<sup>-1</sup>): 1641 (сл), 1593 (сл), 1516 (сил), 1493 (сил), 1462 (сил), 1379 (сл), 1323 (ср), 1294 (сл), 1248 (ср), 1207 (сил), 1169 (сл), 1155 (сл), 1093 (ср), 1066 (ср), 1049 (ср), 1026 (сл), 1014 (сл), 970 (сил), 899 (сл), 864 (ср), 829 (сл), 808 (сл), 787 (сл), 754 (сил), 733 (сл), 692 (сл), 646 (сл), 494 (сл). УФ (этанол),  $\lambda_{max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 208 (4.50), 211 (4.49), 215 (4.49), 275 (4.04). ЯМР  $^1H$  (CD<sub>3</sub>CN, 400.13 МГц):  $\delta_H$  6.86 (м, 2H, H-(2',6')), 7.07 (т.д,  $^2J_{HF}$  56,  $^5J_{HF}$  ~0.5, 1H, CF<sub>2</sub>H), 7.12 (т.т,  $^3J_{HH}$  ~7.5,  $^4J_{HH}$  ~1, 1H, H-(4')), 7.34 (м, 2H, H-(3',5')) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  (CDCl<sub>3</sub>, 125.76 МГц):  $\delta_C$  105.8 (т.м,  $^2J_{CF}$  ~21, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-(1)), 114.1 (д.т,  $^2J_{CF}$  ~16.5,  $^3J_{CF}$  ~4.5, C-(1)), 114.3 (т,  $^2J_{CF}$  ~20, C-(4)), 115.2 (C-(2',6')), 118.6 (т.д,  $^1J_{CF}$  280,  $^4J_{CF}$  ~3, CF<sub>2</sub>H), 123.7 (C-(4')), 130.0 (C-(3',5')), 138.0 (д.м,  $^1J_{CF}$  255, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-(3,5)), 140.6 (д.д,  $^2J_{CF}$  14,  $^3J_{CF}$  4, C-(6)), 142.7 (д.т.т,  $^1J_{CF}$  258,  $^2J_{CF}$  ~13,  $^3J_{CF}$  ~5, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-(4)), 147.5 (д.м,  $^1J_{CF}$  250, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-(2,6)), 147.6 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  253,  $^2J_{CF}$  16,  $^3J_{CF}$  4, C-(3 или 2)), 148.2 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  252,  $^2J_{CF}$  15,  $^3J_{CF}$  4, C-(3 или 2)), 151.5 (д.д.д,  $^1J_{CF}$  254,  $^3J_{CF}$  ~3,  $^4J_{CF}$  ~3, C-(5)), 157.2 (C-(1')) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  (CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц):  $\delta_F$  2.1 (м, 2F, F<sub>C6F5</sub>-(3,5)), 12.0 (т.т,  $^3J_{FF}$  ~21,  $^4J_{FF}$  ~4, 1F, F<sub>C6F5</sub>-(4)), 30.0 (м, 2F, F<sub>C6F5</sub>-(2,6)), 31.3 (д.д.т,  $^3J_{FF}$  24,  $^4J_{FF}$  3,  $^6J_{FF}$  3, 1F, F-(3)), 33.5 (д.д.т,  $^3J_{FF}$  24,  $^5J_{FF}$  12,  $^5J_{FF}$  5.3, 1F, F-(2)), 40.4 (д.м,  $^5J_{FF}$  12, 1F, F-(5)), 70.6 (д.д,  $^2J_{FH}$  57.4,  $^5J_{FF}$  5.3, 2F, CF<sub>2</sub>H) м.д.. Вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>6</sub>F<sub>10</sub>OS<sub>2</sub>, %: С 45.25; Н 1.20; F 37.67; S 12.71; m/z 503.9695. Найдено, %: С 45.32; Н 1.18; F 37.58; S 12.72; m/z 503.9686.

**(Дифторметил){3,5-дифтор-4-[(перфторфенил)тио]-2,6-дифеноксифенил}сульфан (155).** Из соединения **197** (0.86 г, 1.45 ммоль), ацетилхлорида (2.96 г, 37.71 ммоль) и толуола (0.27 г, 2.93 ммоль) после перекристаллизации из гексана получено 0.52 г сульфана **155** (выход

– 62 %).  $T_{пл}$  93 °C (с разложением). ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 1637 (сл), 1591 (ср), 1562 (сл), 1516 (сил), 1489 (сил), 1443 (сил), 1377 (сл), 1363 (сл), 1319 (сл), 1292 (сл), 1236 (сл), 1200 (сил), 1167 (ср), 1092 (ср), 1068 (ср), 1039 (сил), 1022 (сл), 984 (ср), 970 (сил), 945 (сл), 895 (сл), 862 (ср), 850 (сл), 829 (сл), 812 (сл), 787 (сл), 754 (ср), 739 (сл), 698 (сл), 685 (сл), 648 (сл), 559 (сл), 485 (сл). УФ (этанол),  $\lambda_{max}$ , нм ( $lg \epsilon$ ): 204 (4.37), 275 (3.96). ЯМР  $^1H$  ( $CD_3CN$ , 400.13 МГц):  $\delta_H$  6.91 (м, 4H, H-(2',2'',6',6'')), 7.12 (т,  $^3J_{HH}$  7.4, 2H, H-(4',4'')), 7.14 (т,  $^2J_{HF}$  57, 1H,  $CF_2H$ ), 7.35 (м, 4H, H-(3',3'',5',5'')) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100.61 МГц):  $\delta_C$  106.3 (т.м,  $^2J_{CF}$  ~21,  $C_{C_6F_5}$ -(1)), 113.5 (т,  $^2J_{CF}$  20, C-(4)), 115.2 (C-(2',2'',6',6'')), 119.1 (т,  $^1J_{CF}$  279,  $CF_2H$ ), 121.8 (т,  $^3J_{CF}$  ~2, C-(1)), 123.6 (C-(4',4'')), 130.0 (C-(3',3'',5',5'')), 137.9 (д.м,  $^1J_{CF}$  254,  $C_{C_6F_5}$ -(3,5)), 140.8 (д.д,  $^2J_{CF}$  14,  $^4J_{CF}$  4, C-(2,6)), 142.4 (д.т.т,  $^1J_{CF}$  258,  $^2J_{CF}$  13.6,  $^3J_{CF}$  ~5,  $C_{C_6F_5}$ -(4)), 147.2 (д.м,  $^1J_{CF}$  250,  $C_{C_6F_5}$ -(2,6)), 152.6 (д.д,  $^1J_{CF}$  254,  $^3J_{CF}$  ~3.5, C-(3,5)), 157.1 (C-(1')) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  1.8 (м, 2F,  $C_{C_6F_5}$ -(3,5)), 11.4 (т.т,  $^3J_{FF}$  20,  $^4J_{FF}$  3.0, 1F,  $C_{C_6F_5}$ -(4)), 29.5 (м, 2F,  $C_{C_6F_5}$ -(2,6)), 42.2 (т,  $^6J_{FF}$  3.0, 2F, F-(3,5)), 70.5 (д,  $^2J_{FH}$  58.2, 2F,  $CF_2H$ ) м.д.. Вычислено для  $C_{25}H_{11}F_9O_2S_2$ , %: C 51.91; H 1.92; F 29.56; S 11.08; m/z 578.0051. Найдено, %: C 51.64; H 1.97; F 29.39; S 11.18; m/z 578.0048.

**2,4,5-трифтор-3,6-дифеноксибензолтиол (199).** К раствору арена **198** (11.09 г, 33.18 ммоль) в ДМФА (150 мл) добавляли раствор KSH в этиленгликоле (~4 М, 18 мл, са. 72 ммоль). Полученную смесь перемешивали в течение 17 ч при 52-56 °C, затем охлаждали до комнатной температуры и выливали в смесь  $HCl_{конц}$  (20 мл) и воды (1 л). Полученный осадок отфильтровывали в атмосфере Ar. Возгонкой (132-142 °C, 0.4 Торр) было выделено 8.45 г тиола **199** (выход – 73 %).  $T_{пл}$  136-137 °C. ИК (KBr,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 2582 (сл), 1591 (ср), 1491 (сил), 1468 (сил), 1392 (сл), 1290 (сл), 1279 (сл), 1198 (сил), 1165 (ср), 1149 (сл), 1105 (сл), 1078 (ср), 1024 (ср), 1011 (ср), 924 (ср), 877 (ср), 831 (сл), 802 (сл), 748 (ср), 706 (сл), 687 (ср), 525 (сл), 494 (сл). УФ (этанол),  $\lambda_{max}$ , нм ( $lg \epsilon$ ): 204 (4.53), 207 (4.52), 212 (4.47), 221 (4.46), 262 (3.91), 267 (3.94), 273 (3.91).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400.13 МГц):  $\delta_H$  3.72 (с, 1H, SH), 6.96 (м, 2H,  $H_{3Ph}$  или  $6Ph$ -(2,6)), 6.99 (м, 2H,  $H_{3Ph}$  или  $6Ph$ -(2,6)), 7.12 (т,  $^3J_{HH}$  7.2, 1H,  $H_{3Ph}$  или  $6Ph$ -(4)), 7.13 (т,  $^3J_{HH}$  7.1, 1H,  $H_{3Ph}$  или  $6Ph$ -(4)), 7.35 (м, 4H,  $H_{3Ph}$  и  $6Ph$ -(3,5)) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  (100.61 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta_C$  113.3 (д.м,  $^2J_{CF}$  20.4, C-(1)), 115.4 ( $C_{3Ph}$  или  $6Ph$ -(2,6)), 115.5 ( $C_{3Ph}$  или  $6Ph$ -(2,6)), 123.7 ( $C_{3Ph}$  или  $6Ph$ -(4)), 123.8 ( $C_{3Ph}$  или  $6Ph$ -(4)), 129.9 ( $C_{3Ph}$  или  $6Ph$ -(3,5)), 130.1 ( $C_{3Ph}$  или  $6Ph$ -(3,5)), 130.4 (м, C-(3)), 136.4 (м, C-(6)), 142.6 (д.м,  $^1J_{CF}$  254, C-(4) или C-(5)), 143.3 (д.м,  $^1J_{CF}$  250, C-(4) или C-(5)), 148.4 (д,  $^1J_{CF}$  245.4, C-(2)), 156.6 ( $C_{3Ph}$  или  $6Ph$ -(1)), 157.5 ( $C_{3Ph}$  или  $6Ph$ -(1)). ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  9.8 (д.д,  $^3J_{FF}$  20.4,  $^5J_{FF}$  9.8, 1F, F-(5)), 10.0 (д,  $^3J_{FF}$  20.4, 1F, F-(4)), 34.5 (д,  $^5J_{FF}$  9.8, 1F, F-(2)) м.д.. Вычислено для  $C_{18}H_{11}F_3O_2S$ , %: C 62.06; H 3.18; F 16.36; S 9.21; m/z 348.0426. Найдено, %: C 62.12; H 3.11; F 16.34; S 9.54; m/z 348.0428.

**(Дифторметил)(2,4,5-трифтор-3,6-дифеноксифенил)сульфан (200).** NaOH (3.50 г, 87.50 ммоль) растворяли в смеси 1,4-диоксана (45 мл) и воды (35 мл). К полученному раствору

добавляли тиол **199** (6.30 г, 18.09 ммоль). Реакционную смесь помещали в продутый Ar стальной автоклав, снабжённый мешалкой. Затем автоклав вакуумировали, после этого в реакционный сосуд подавали дифторхлорметан до тех пор, как давление стало постоянным и составило 8.0 атм. Автоклав нагревали до 50 °С в течение 2 ч, и выдерживали при этой температуре в течение 4 ч. Полученную смесь после разгрузки выливали в смесь CHCl<sub>3</sub> (200 мл) и воды (200 мл). Органический слой отделяли, промывали 5% водным раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5×50 мл), сушили MgSO<sub>4</sub>. Остаток после отгонки растворителя возгоняли (140-142 °С, 0.4 Торр), что дало сульфан **200** (2.58 г). Выход – 36 %. T<sub>пл</sub> 103-105 °С. ИК (KBr, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 1624 (сл), 1591 (ср), 1491 (сил), 1466 (сил), 1390 (сл), 1321 (ср), 1290 (сл), 1275 (сл), 1252 (сл), 1213 (сил), 1198 (сил), 1167 (ср), 1153 (сл), 1088 (ср), 1068 (сил), 1038 (сил), 1024 (сл), 987 (сил), 893 (сл), 876 (сл), 806 (сл), 756 (сил), 702 (сл), 687 (сл), 544 (сл), 486 (сл), 461 (сл). УФ (этанол), λ<sub>max</sub>, нм (lg ε): 267 (3.64), 274 (3.64). ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, 300.13 МГц): δ<sub>H</sub> 7.00 (м, 2H, H<sub>3Ph</sub>-(2,6)), 7.01 (т, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 56, 1H, CF<sub>2</sub>H), 7.08 (м, 2H, H<sub>6Ph</sub>-(2,6)), 7.14 (т, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.3, 1H, H<sub>3Ph</sub>-(4)), 7.17 (т, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.4, 1H, H<sub>6Ph</sub>-(4)), 7.37 (м, 2H, H<sub>3Ph</sub>-(2,6)), 7.40 (м, 2H, H<sub>6Ph</sub>-(2,6)) м.д.; ЯМР <sup>13</sup>C (125.76 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>C</sub> 106.4 (д.д.д, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 19.9, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> 3.9, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> 3.7, C-(1)), 115.6 (C<sub>3Ph</sub> или 6Ph-(2,6)), 115.7 (C<sub>3Ph</sub> или 6Ph-(2,6)), 118.9 (т, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 279.5, CF<sub>2</sub>H), 123.8 (C<sub>3Ph</sub> или 6Ph-(4)), 123.9 (C<sub>3Ph</sub> или 6Ph-(4)), 130.0 (C<sub>3Ph</sub> или 6Ph-(3,5)), 130.1 (C<sub>3Ph</sub> или 6Ph-(3,5)), 130.8 (д.д, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 18.0, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 13, C-(3)), 142.6 (д.т, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 10, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> ~3, C-(6)), 142.7 (д.д.д, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 254.5, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 12.5, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> 4.6, C-(5)), 147.9 (д.д.д, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 259, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 13, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> 6.5, C-(4)), 153.8 (д.д.д, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 251, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> ~4, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> ~4, C-(2)), 157.4 (C<sub>3Ph</sub> или 6Ph-(1)), 157.5 (C<sub>3Ph</sub> или 6Ph-(1)) м.д.; ЯМР <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц): δ<sub>F</sub> 11.6 (д.д, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> 20.4, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 9.8, 1F, F-(5)), 20.3 (д.д, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> 20, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> ~4, 1F, F-(4)), 42.0 (м, 1F, F-(2)), 69.8 (д.д, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 56, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 3.8, 2F, CF<sub>2</sub>H) м.д.. Вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>F<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S, %: C 57.29; H 2.78; F 23.85; S 8.05; m/z 398.0394. Найдено: m/z 398.0397.

**{2,5-дифтор-4-[(перфторфенил)тио]-3,6-дифеноксифенил}(диформетил)сульфан (156).** К раствору сульфана **200** (0.228 г, 0.572 ммоль) в ДМФА (150 мл) добавляли раствор KSH в 1,2-этандиоле (~ 4 М, 0.28 мл, 1.12 ммоль). Полученную смесь перемешивали в течение 1.5 ч при 64-65 °С. Полученный раствор при перемешивании добавляли по каплям в течение 285 мин к раствору гексафторбензола (25.23 г, 135.61 ммоль) в ДМФА (40 мл) при 73-77 °С и полученную смесь перемешивали в течение 15 минут при 78 °С. Далее растворитель отгоняли, остаток растворяли в CHCl<sub>3</sub> (20 мл), промывали водой (3 × 20 мл). Органический слой отделяли и сушили MgSO<sub>4</sub>, затем растворитель отгоняли. Возгонкой остатка (200-202 °С, 0.4-0.5 Торр) был получен сульфан **156** (0.146 г). Выход - 44%. T<sub>пл</sub> 82 °С. ИК (KBr, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 2924 (сл), 2850 (сл), 1724 (сл), 1641 (сл), 1595 (ср), 1518 (сил), 1487 (сил), 1441 (сил), 1371 (сл), 1321 (ср), 1292 (сл), 1234 (ср), 1209 (сил), 1167 (ср), 1153 (сл), 1099 (ср), 1070 (сил), 1038 (ср), 1024 (сл), 972 (сил), 943 (сл), 891 (сл), 862 (сл), 839 (сл), 800 (сл), 752 (сил), 721 (сл), 692 (сл), 687 (сл), 650 (сл), 554 (сл), 484 (сл), 426 (сл). УФ (этанол), λ<sub>max</sub>, нм (lg ε): 267 (4.05), 275 (4.06), 285 (4.08).

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  6.77 (м, 2H,  $\text{H}_{3\text{Ph}}-(2,6)$ ), 6.96 (м, 2H,  $\text{H}_{6\text{Ph}}-(2,6)$ ), 7.04 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  56, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 7.06 (т,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4, 1H,  $\text{H}_{3\text{Ph}}-(4)$ ), 7.13 (т,  $^3J_{\text{HH}}$  7.4, 1H,  $\text{H}_{6\text{Ph}}-(4)$ ), 7.27 (м, 2H,  $\text{H}_{3\text{Ph}}-(3,5)$ ), 7.37 (м, 2H,  $\text{H}_{6\text{Ph}}-(3,5)$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125.76 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  106.5 (т.м,  $^2J_{\text{CF}} \sim 20$ ,  $\text{C}_{\text{C}_6\text{F}_5}-(1)$ ), 113.1 (д.д,  $^2J_{\text{CF}}$  19.7,  $^3J_{\text{CF}} \sim 2$ ,  $\text{C}-(1)$ ), 114.3 ( $\text{C}_{3\text{Ph}}$  или  $6\text{Ph}-(2,6)$ ), 115.4 ( $\text{C}_{3\text{Ph}}$  или  $6\text{Ph}-(2,6)$ ), 118.7 (т.д,  $^1J_{\text{CF}}$  280,  $^4J_{\text{CF}} \sim 3.5$ ,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 120.8 (д,  $^4J_{\text{CF}} \sim 18$ ,  $\text{C}-(4)$ ), 123.6 ( $\text{C}_{3\text{Ph}}$  или  $6\text{Ph}-(4)$ ), 123.7 ( $\text{C}_{3\text{Ph}}$  или  $6\text{Ph}-(4)$ ), 129.8 ( $\text{C}_{3\text{Ph}}$  или  $6\text{Ph}-(3,5)$ ), 130.0 ( $\text{C}_{3\text{Ph}}$  или  $6\text{Ph}-(3,5)$ ), 137.8 (д.м,  $^1J_{\text{CF}}$  254,  $\text{C}_{\text{C}_6\text{F}_5}-(3,5)$ ), 139.4 (д.д,  $^2J_{\text{CF}}$  16,  $^3J_{\text{CF}} \sim 2.5$ ,  $\text{C}(3)$ ), 141.7 (д.д,  $^2J_{\text{CF}}$  14.6,  $^4J_{\text{CF}} \sim 2$ ,  $\text{C}(6)$ ), 142.1 (д.т.т,  $^1J_{\text{CF}}$  258,  $^2J_{\text{CF}}$  13.5,  $^3J_{\text{CF}} \sim 5$ ,  $\text{C}_{\text{C}_6\text{F}_5}-(4)$ ), 147.8 (д.м,  $^1J_{\text{CF}}$  249,  $\text{C}_{\text{C}_6\text{F}_5}-(2,6)$ ), 151.8 (д.д,  $^1J_{\text{CF}}$  252.7,  $^4J_{\text{CF}}$  3.7,  $\text{C}(2)$  или  $\text{C}(5)$ ), 153.0 (д.д,  $^1J_{\text{CF}}$  253.4,  $^4J_{\text{CF}}$  3.5,  $\text{C}(2)$  или  $\text{C}(5)$ ), 156.6 (д,  $^4J_{\text{CF}}$  1.4,  $\text{C}_{3\text{Ph}}$  или  $6\text{Ph}-(1)$ ), 157.4 (д,  $^4J_{\text{CF}}$  1.6,  $\text{C}_{3\text{Ph}}$  или  $6\text{Ph}-(1)$ ). ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  1.3 (м, 2F,  $\text{F}(3',5')$ ), 10.3 (т.т,  $^3J_{\text{FF}}$  20.4,  $^4J_{\text{FF}}$  3.0, 1F,  $\text{F}(4')$ ), 29.6 (м, 2F,  $\text{F}(2',6')$ ), 40.9 (д,  $^5J_{\text{FF}}$  12.8, 1F,  $\text{F}-(5)$ ), 43.9 (д.т,  $^5J_{\text{FF}}$  12.8,  $^5J_{\text{FF}}$  5.3, 1F,  $\text{F}-(2)$ ), 70.0 (д.д,  $^2J_{\text{FH}}$  58.2,  $^5J_{\text{FF}}$  5.3, 2F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ). Вычислено для  $\text{C}_{25}\text{H}_{11}\text{F}_9\text{O}_2\text{S}_2$ , %: С 51.91; Н 1.92; F 29.56; S 11.09;  $m/z$  578.0051. Найдено, %: С 52.22; Н 2.05; F 29.55; S 10.69;  $m/z$  578.0049.

**Взаимодействие (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с пентафторфенолятом калия (127). Общая методика.** К раствору сульфоксида добавляли соль **127**, полученную смесь перемешивали в определённых условиях, далее растворитель отгоняли, остаток растворяли в  $\text{CHCl}_3$  (10 мл в эксперименте а, 50 мл в эксперименте б), промывали 5 раз эквивалентным объёмом воды, сушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель отгоняли на ротационном испарителе.

а) Из раствора сульфоксида **73** (0.87 г, 3.27 ммоль) в ДМФА (7 мл), пентафторфенолята калия (0.76 г, 3.42 ммоль) при 25 °С в течение 13 ч после возгонки (95-100 °С, 0.7-0.5 Торр) и перекристаллизации из смеси гексан/бензол (v/v 6 : 1) получили 0.82 г (дифторметил)[4-пентафторфенокси-2,3,5,6-тетрафторфенил]сульфоксида (**128**). Выход – 58 %. Белое твёрдое вещество.  $T_{\text{пл}}$  74-76 °С. ИК (KBr,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2997 (сл), 1655 (сл), 1637 (сл), 1524 (сил), 1493 (сил), 1394 (сл), 1331 (сл), 1319 (сл), 1273 (сл), 1163 (сл), 1153 (сл), 1122 (сил), 1103 (сил), 1080 (сил), 987 (сил), 976 (сил), 785 (сл), 640 (сл), 511 (сл), 451 (сл). УФ (этанол),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 0.224 (4.18), 0.260 (3.76). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  6.82 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  55.2, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  1.1 (м, 2F,  $\text{F}-(3',5')$ ), 4.3 (т,  $^3J_{\text{FF}}$  21.9, 1F,  $\text{F}-(4')$ ), 6.2 (м, 2F,  $\text{F}-(2',6')$ ), 8.7 (м, 2F,  $\text{F}-(3,5)$ ), 25.1 (м, 2F,  $\text{F}-(2,6)$ ), 43.5 (д.д.т,  $^2J_{\text{FF}}$  268.9,  $^2J_{\text{FH}}$  55.1,  $^5J_{\text{FF}}$  2.6, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 47.1 (д.д.т,  $^2J_{\text{FF}}$  268.9,  $^2J_{\text{FH}}$  55.1,  $^5J_{\text{FF}}$  4.5, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д. Вычислено для  $\text{C}_{13}\text{HF}_{11}\text{O}_2\text{S}$ , %: С 36.30, Н 0.23, F 48.58, S 7.45,  $m/z$  429.9516. Найдено, %: С 35.91, Н 0.22, F 48.97, S 7.80  $m/z$  429.9520.

б) Из раствора сульфоксида **114** (3.14 г, 9.93 ммоль) в 1,4-диоксане (20 мл), пентафторфенолята калия (2.21 г, 9.95 ммоль) при кипячении с обратным холодильником в течение 4 суток получена 3.72 г смеси, содержащей согласно данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и ГХ-МС соединения **128**, **157** и **158** в соотношении 32 : 48 : 20. После хроматографии (PhH/петролейный

эфир 40-70 v/v 55 : 45) получили 0.88 г соединения **158** (выход – 14 %), 1.38 г соединения **157** (выход – 29 %) и 0.60 г исходного сульфоксида **114**.

**(Дифторметил)[(2-перфторфенокси)-3,5,6-трифтор-4-(трифторметил)фенил]сульфоксид (157)**. Выход – 39 %. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  6.93 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  54.9, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  1.0 (м, 2F, F-(3',5')), 2.8 (т,  $^3J_{\text{FF}}$  21.9, 1F, F-(4')), 4.8 (м, 2F, F-(2',6')), 27.6 (д.д.т,  $^3J_{\text{FF}}$  21.9,  $^5J_{\text{FF}}$  14.4,  $^5J_{\text{FF}} \sim 4$ , 1F, F-(6)), 28.2 (квинт.д,  $^{3,4}J_{\text{FF}} \sim 22.3$ ,  $^4J_{\text{FF}}$  3.8, 1F, F-(5)), 30.0 (кв.д.д,  $^4J_{\text{FF}}$  22.7,  $^5J_{\text{FF}}$  14.4,  $^4J_{\text{FF}}$  3.0, 1F, F-(2)), 44.2 (д.д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  269.7,  $^2J_{\text{FH}}$  55.1,  $^5J_{\text{FF}}$  3.0, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 48.2 (д.д.д.т,  $^2J_{\text{FF}}$  269.7,  $^2J_{\text{FH}}$  54.4,  $^5J_{\text{FF}}$  5.3,  $^8J_{\text{FF}}$  2.6, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 105.1 (т,  $^4J_{\text{FF}}$  22.7, 3F,  $\text{CF}_3$ ) м.д. Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{HF}_{13}\text{O}_2\text{S}$  m/z 479.9495. Найдено m/z 479.9498, 1S.

**6,6'-[2-[(дифторметил)сульфинил]-4,6-дифтор-5-(трифторметил)-1,3-фенилен}бис(окси)]бис(1,2,3,4,5-пентафторбензол) (158)** Выход – 16 %. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  6.95 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  55.2, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  0.9 (м, 4F, F-(3',5')), 2.7 (т,  $^3J_{\text{FF}}$  21.9, 2F, F-(4')), 4.8 (м, 4F, F-(2',6')), 32.2 (кв,  $^4J_{\text{FF}}$  22.7, 2F, F-(4,6)), 44.5 (д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  269.7,  $^2J_{\text{FH}}$  55.9, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 48.8 (д.д.т,  $^2J_{\text{FF}}$  269.7,  $^2J_{\text{FH}}$  54.4,  $^8J_{\text{FF}}$  3.0, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 105.2 (т,  $^4J_{\text{FF}}$  22.7, 3F,  $\text{CF}_3$ ) м.д. Вычислено для  $\text{C}_{20}\text{HF}_{17}\text{O}_3\text{S}$  m/z 643.9390. Найдено m/z 643.9395, 1S.

**Взаимодействие (дифторметил)(пентафторфенил)сульфоксида (73) с метилатом натрия. Общая методика.** К раствору сульфоксида **73** в MeOH при перемешивании при комнатной температуре добавляли по каплям раствор MeONa в метаноле. Полученную смесь перемешивали при температуре, близкой к комнатной в течение 3 ч. Далее метанол отгоняли, остаток обрабатывали хлористым метиленом. Полученный раствор отфильтровывали, растворитель отгоняли. Полученный сульфоксид **129** перегоняли при 0.8-0.6 Торр. Результаты экспериментов приведены в Таблице 11.

Таблица 11. Получение сульфоксида **129**

№	<b>73</b> , м, г (v, ммоль)	MeONa, V, мл (С, М; v, ммоль)	MeOH, V, мл	<b>129</b> , м, г (%)	Фракции, м, г (%)	Выход, %
1	1.50 (5.58)	15.5 ( <b>0.36</b> , 5.58)	7	1.34 (90)	0.23 (95) 0.53 (98) 0.06 (98)	51
2	10.99 (41.30)	12.2 ( <b>3.95</b> , 48.19)	50	10.55 (94)	1.50 (98) 1.41 (96) 5.80 (94)	72
3	14.53 (54.60)	13.0 ( <b>4.20</b> , 54.60)	24	14.23 (94)	13.37 (96)	85

**(Дифторметил)(4-метокси-2,3,5,6-тетрафторфенил)сульфоксид (129)**. Бесцветная жидкость.  $T_{\text{кип}}$  87-88 °C (0.8-0.6 Торр). ИК (плёнка,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2966, 1635, 1504, 1487, 1439, 1396, 1286, 1269, 1196, 1119, 1076, 993, 947, 791, 509, 449. УФ (этанол),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 226 (3.97).

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  4.21 (т,  $^5J_{\text{HF}}$  2, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.80 (д.д,  $^2J_{\text{FH}}$  56,  $^2J_{\text{FH}}$  55, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д.; ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125.76 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  62.0 (т,  $^4J_{\text{CF}}$  ~4,  $\text{OCH}_3$ ), 108.8 (м, C-(1)), 119.9 (д.д.т,  $^1J_{\text{CF}}$  292,  $^1J_{\text{CF}}$  284,  $^4J_{\text{CF}}$  ~4,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 140.2 (д.м,  $^1J_{\text{CF}}$  253, C-(3,5)), 143.4 (т.т,  $^2J_{\text{CF}}$  ~11,  $^3J_{\text{CF}}$  ~4, C-(4)), 146.2 (д.д.д.д,  $^1J_{\text{CF}}$  255,  $^2J_{\text{CF}}$  13,  $^3J_{\text{CF}}$  ~8,  $^4J_{\text{CF}}$  ~4, C-(2,6)). ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  7.1 (м, 2F, F-(3,5)), 23.3 (м, 2F, F-(2,6)), 43.4 (д.т,  $^2J_{\text{FF}}$  268,  $^2J_{\text{FH}}$  56,  $^5J_{\text{FF}}$  4, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 46.5 (д.т,  $^2J_{\text{FF}}$  268,  $^2J_{\text{FH}}$  55,  $^5J_{\text{FF}}$  5, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д. Вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_6\text{O}_2\text{S}$ , %: С 34.54; Н 1.45; F 40.98; S 11.53, m/z 277.9831. Найдено, %: С 34.25; Н 1.56; F 41.21; S 11.25, m/z 277.9832.

**Взаимодействие (дифторметил)[2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенил]сульфоксида (114) с метилатом натрия в MeOH. Общая методика.** К раствору сульфоксида в MeOH при перемешивании добавляли по каплям раствор MeONa в метаноле. Полученную смесь перемешивали в определённых условиях, далее полученную массу анализировали при помощи ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и ГХ-МС.

а) Из раствора соединения **114** (1.32 г, 4.18 ммоль) в MeOH (6.2 мл), 0.36 М раствора MeONa (11.5 мл, 4.14 ммоль) при 25 °С в течение 0.5 ч получена смесь, содержащая согласно данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и ГХ-МС соединения **141**, **168**, **169** и **170** в соотношении 48 : 27 : 21 : 4.

б) Из раствора соединения **114** (0.080 г, 0.253 ммоль) в MeOH (0.4 мл), 0.36 М раствора MeONa (0.660 мл, 0.240 ммоль) при 0 °С в течение 3 ч получена смесь, содержащая согласно данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и ГХ-МС соединения **141**, **168**, **169**, **170** и **171** в соотношении 46 : 12 : 17 : 3 : 19.

**(Дифторметил)[(2,5-диметокси-3,6-дифтор-4-(трифторметил)фенил]сульфоксид (170).** ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  3.66 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.67 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.77 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  55.4, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  31.0 (кв.д,  $^4J_{\text{FF}}$  29.3,  $^5J_{\text{FF}}$  14.7, 1F, F-(3)), 32.2 (д,  $^5J_{\text{FF}}$  14.7, 1F, F-(6)), 43.7 (д.д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  268.1,  $^2J_{\text{FH}}$  56.0,  $^5J_{\text{FF}}$  3.5, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 47.8 (д.д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  268.1,  $^2J_{\text{FH}}$  54.3,  $^5J_{\text{FF}}$  4.3, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 106.1 (д,  $^4J_{\text{FF}}$  29.3, 3F,  $\text{CF}_3$ ) м.д. Вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_7\text{O}_3\text{S}$ : m/z 340.0010. Найдено по ГХ-МС: m/z 340.0005, 1S.

**Взаимодействие 4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафторбензойной кислоты (115) с метилатом натрия в MeOH. Общая методика.** К раствору кислоты в MeOH при перемешивании добавляли по каплям раствор MeONa в метаноле. Полученную смесь перемешивали в определённых условиях, далее полученную массу анализировали при помощи ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ . По окончании реакции раствор выливали в 5 мл ~3%  $\text{HCl}_{\text{водн}}$ , полученную смесь экстрагировали  $\text{Et}_2\text{O}$  (5×5 мл). Органические слои объединяли, сушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель отгоняли, остаток растворяли в MeOH. Через полученный раствор пропускали  $\text{HCl}$  в течение 10 мин, полученную смесь анализировали при помощи ГХ-МС.

а) Из раствора соединения **115** (0.049 г, 0.17 ммоль) в MeOH (1.2 мл), 5.1 М раствора MeONa (0.065 мл, 0.33 ммоль) при 25 °С в течение 3.5 ч получена смесь, содержащая согласно данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и ГХ-МС соединения **115**, **183**, **184** и **163** в соотношении 7 : 82 : 4 : 7.

б) Из раствора соединения **115** (0.055 г, 0.19 ммоль) в MeOH (1.4 мл), 0.36 М раствора MeONa (1.600 мл, 0.576 ммоль) при 45 °С в течение 7 ч получена смесь, содержащая согласно данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и ГХ-МС соединения **183** и **163** в соотношении 92 : 8.

**4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,6-трифтор-5-метоксибензойная кислота (183).** ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  3.77 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.90 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  55.6, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 11.10 (уш.с,  $\text{CO}_2\text{H}$ ) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  21.9 (д,  $^3J_{\text{FF}}$  24.1, 1F, F-(2)), 24.5 (д.д,  $^3J_{\text{FF}}$  24.1,  $^5J_{\text{FF}}$  13.8, 1F, F-(3)), 30.2 (д.д,  $^3J_{\text{FF}}$  13.8,  $^5J_{\text{FF}}$  3.0, 1F, F-(6)), 44.9 (д.д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  269.8,  $^2J_{\text{FH}}$  56.5,  $^5J_{\text{FF}}$  3.0, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 49.2 (д.д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  269.8,  $^2J_{\text{FH}}$  54.7,  $^5J_{\text{FF}}$  3.0, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д. Вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_5\text{O}_4\text{S}$  (метилловый эфир): m/z 317.9998. Найдено: m/z 318.0001, 1S.

**4-[(дифторметил)сульфинил]-2,6-дифтор-3,5-диметоксибензойная кислота (184).** ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  3.80 (с, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.94 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  56.5, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 11.25 (уш.с,  $\text{CO}_2\text{H}$ ) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  27.2 (с, 2F, F-(3,5)), 43.3 (д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  272.7,  $^2J_{\text{FH}}$  58.2, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 47.9 (д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  272.7,  $^2J_{\text{FH}}$  55.1, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д. Вычислено для  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{O}_5\text{S}$  (метилловый эфир): m/z 330.0204. Найдено: m/z 330.0208, 1S.

**Взаимодействие 4-замещенных (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с метилатом натрия в безводных условиях. Общая методика.** К ~0.5 М суспензии NaH в атмосфере Ar добавляли известный объём MeOH. После прекращения выделения газа суспензию при перемешивании в атмосфере Ar добавляли по каплям к ~0.5 М раствору сульфоксида. Полученную реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение указанного периода времени. По окончании реакции смесь охарактеризовывали с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ , ГХ-МС и МС. Если растворителем был MeCN, смесь выливали в 200 мл воды, выделившуюся жидкость отделяли и сушили  $\text{MgSO}_4$ . Если растворителем был  $\text{Et}_2\text{O}$  или гексан/PhH (v/v 82:18), растворитель отгоняли, к остатку добавляли 200 мл воды, выделившуюся жидкость отделяли и сушили  $\text{MgSO}_4$ . Результаты экспериментов приведены в Таблице 12.

Таблица 12. Взаимодействие 4-замещенных (дифторметил)(полифтоторарил)сульфоксидов с MeONa

№	Субстрат, м, г (v, ммоль)	MeOH V, мл (v, ммоль)	NaH м, г (v, ммоль)	Раств-ль	t, мин	Соотношение по ЯМР <sup>19</sup> F	Выход, м, г
1	73, 1.58 (5.00)	0.21 (5.19)	0.20 (5.00)	MeCN	60	73:147:168:172:173 = 3 : 46 : 40 : 10 : 1	1.16
2	73, 0.84 (2.66)	0.12 (2.97)	0.12 (3.00)	Et <sub>2</sub> O	90	73:147:168:172:173 = 6 : 19 : 9 : 55 : 10	0.75
3	73, 1.40 (4.43)	0.19 (4.70)	0.19 (4.75)	Гексан/PhH (v/v 82:18)	120	73:147:168:172:173 = 14 : 13 : 8 : 58 : 8	1.43
4	114, 2.11 (8.50)	0.35 (8.65)	0.37 (9.25)	MeCN	10	114:141:168:171:169 = - : 53 : 47 : - : -	1.37
5	114, 1.22 (4.92)	0.22 (5.44)	0.22 (5.50)	Et <sub>2</sub> O	20	114:141:168:171:169 = - : 48 : 42 : 5 : 4	1.33
6	114, 3.90 (15.72)	0.67 (16.56)	0.67 (16.75)	Гексан/PhH (v/v 82:18)	25	114:141:168:171:169 = 10 : 40 : 34 : 11 : 4	4.06
7	129, 2.13 (7.66)	0.32 (8.40)	0.34 (8.50)	MeCN	120	129:169:168:174:175 = 3 : 43 : 35 : 17 : 3	1.75
8	129, 1.62 (5.82)	0.26 (6.43)	0.23 (6.50)	Et <sub>2</sub> O	150	129:169:168:174:175 = 6 : 10 : 2 : 70 : 12	1.50
9	114, 2.52 (9.06)	0.39 (9.64)	0.39 (9.75)	Гексан/PhH (v/v 82:18)	180	129:169:168:174:175 = 10 : 6 : 2 : 73 : 9	2.70

**Метилдифторметансульфинат (168)** ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 МГц): δ<sub>H</sub> 3.79 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.80 (т, <sup>2</sup>J<sub>H<sub>F</sub></sub> 54.5, 1H, CF<sub>2</sub>H) м.д.; ЯМР <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц): δ<sub>F</sub> 36.4 (д.д, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> 274.2, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 55.1, 1F, CF<sub>2</sub>H), 39.2 (д.д, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> 274.2, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 54.4, 1F, CF<sub>2</sub>H) м.д. Вычислено для C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: m/z 129.9895. Найдено: m/z 129.9891.

**(Дифторметил)[(2-метокси-3,5,6-трифторметил)сульфоксид (172).** ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 МГц): δ<sub>H</sub> 3.69 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.90 (т, <sup>2</sup>J<sub>H<sub>F</sub></sub> 56.2, 1H, CF<sub>2</sub>H), 7.40 (т.д, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>F</sub></sub> 9.1, <sup>4</sup>J<sub>H<sub>F</sub></sub> 7.3, 1H, H-(4)) м.д.; ЯМР <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц): δ<sub>F</sub> 23.7 (м, 1F, F-(6)), 25.3 (д.д, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> 22.7, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> 9.8, 1F, F-(5)), 32.8 (д.д, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 12.1, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> 11.3, 1F, F-(3)), 42.7 (д.д.д, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> 271.9, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 57.4, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 1.5, 1F, CF<sub>2</sub>H), 47.5 (д.д.д, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> 271.9, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 55.1, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 2.3, 1F, CF<sub>2</sub>H) м.д. Вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>F<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S: m/z 259.9925. Найдено: m/z 259.9926.

**(Дифторметил)[(2,6-диметокси-3,5-дифторфенил]сульфоксид (173).** ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  3.74 (с, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.81 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  56.6, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 7.35 (т,  $^3J_{\text{HF}}$  9.2, 1H, H-(4)) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  31.5 (д,  $^3J_{\text{FH}}$  10.6, 1F, F-(3,5)), 42.6 (д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  273.5,  $^2J_{\text{FH}}$  58.2, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 47.4 (д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  273.5,  $^2J_{\text{FH}}$  55.1, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д. Вычислено для  $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_4\text{O}_3\text{S}$ : m/z 272.0125. Найдено: m/z 272.0125.

**(Дифторметил)[(2-метокси-3,5,6-трифтор-4-(трифторметил)фенил]сульфоксид (171).** ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  3.79 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.90 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  55.8, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  24.1 (квинт.д,  $^3,4J_{\text{FF}}$  22.7,  $^4J_{\text{FF}}$  4.5, 1F, F-(5)), 25.8 (м, 1F, F-(6)), 30.8 (м, 1F, F-(3)), 43.3 (д.д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  271.9,  $^2J_{\text{FH}}$  56.7,  $^5J_{\text{FF}}$  1.5, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 48.0 (д.д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  271.9,  $^2J_{\text{FH}}$  55.2,  $^5J_{\text{FF}}$  3.0, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 104.9 (т,  $^4J_{\text{FF}}$  22.7, 3F,  $\text{CF}_3$ ) м.д. Вычислено для  $\text{C}_9\text{H}_4\text{F}_8\text{O}_2\text{S}$ : m/z 327.9799. Найдено: m/z 327.9802.

**(Дифторметил)[(2,6-диметокси-3,5-дифтор-4-(трифторметил)фенил]сульфоксид (169).** ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  3.70 (с, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.91 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  55.9, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  29.6 (кв,  $^4J_{\text{FF}}$  23.4, 2F, F-(3,5)), 43.1 (д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  274.2,  $^2J_{\text{FH}}$  56.7, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 48.0 (д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  274.2,  $^2J_{\text{FH}}$  55.1, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 105.1 (т,  $^4J_{\text{FF}}$  23.4, 3F,  $\text{CF}_3$ ) м.д. Вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_7\text{O}_3\text{S}$ : m/z 339.9999. Найдено: m/z 339.9990.

**(Дифторметил)[(2,4-диметокси-3,5,6-трифторфенил]сульфоксид (174).** ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  3.69 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.73 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.80 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  56.3, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  5.8 (д,  $^3J_{\text{FF}}$  21.9, 1F, F-(5)), 12.6 (д,  $^5J_{\text{FF}}$  9.8, 1F, F-(3)), 23.2 (д.д,  $^3J_{\text{FF}}$  21.9,  $^5J_{\text{FF}}$  9.8, 1F, F-(6)), 42.7 (д.д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  271.9,  $^2J_{\text{FH}}$  57.4,  $^5J_{\text{FF}}$  1.5, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 47.6 (д.д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  271.9,  $^2J_{\text{FH}}$  55.1,  $^5J_{\text{FF}}$  2.3, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д. Вычислено для  $\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_5\text{O}_3\text{S}$ : m/z 290.0031. Найдено: m/z 290.0034.

**(Дифторметил)[(2,4,6-триметокси-3,5-дифторфенил]сульфоксид (175).** ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  3.72 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ -(4)), 3.84 (с, 6H,  $\text{OCH}_3$ -(2,6)), 6.85 (т,  $^2J_{\text{HF}}$  56.6, 1H,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д. ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  12.0 (с, 2F, F-(3,5)), 42.6 (д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  272.7,  $^2J_{\text{FH}}$  58.2, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ), 47.4 (д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  272.7,  $^2J_{\text{FH}}$  55.1, 1F,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) м.д. Вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{O}_4\text{S}$ : m/z 302.0230. Найдено: m/z 302.0225.

**Взаимодействие 4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафторбензойной кислоты (115) с 2-гидроксиэтилатом натрия.** К раствору 1.98 г кислоты **115** (6.78 ммоль) в 6 мл этиленгликоля в течение 15 мин добавляли 39 мл 0.55 М (21.45 ммоль) раствора 2-гидроксиэтилата натрия при 24-33 °С, далее перемешивали при 53-57 °С в течение 14 ч, к полученной смеси добавляли 40 мл этилацетата, 4 мл концентрированной соляной кислоты в 40 мл воды, перемешивали и отделяли верхний слой, водный слой экстрагировали 2×20 мл этилацетатом, органические растворы объединяли, промывали 2×20 мл водой, сушили  $\text{MgSO}_4$ . Осушитель отфильтровывали, промывали 3×10 мл этилацетатом, органические растворы

объединяли, отгоняли растворитель на ротационном испарителе, полученную массу перекристаллизовывали из смеси  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{CN}$  (v/v 2 : 1). Получили 2.17 г кислоты **185** (выход – 85 %).

**3,5-бис(2'-гидроксиэтокси)-4-[(дифторметил)сульфинил]-2,6-дифторбензойная кислота (185)**. Белое твёрдое вещество.  $T_{\text{пл}}$  118-120 °С (смесь  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{CN}$  v/v 2 : 1). ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  3.58 (уш.с, 3H, 2OH + CO<sub>2</sub>H), 3.84 (м, 4H, 2CH<sub>2</sub>OH), 4.37 (м, 4H, 2OCH<sub>2</sub>), 7.44 (д.д,  $^2J_{\text{HF}}$  57,  $^2J_{\text{HF}}$  54, 1H, CF<sub>2</sub>H) м.д.; ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125.76 МГц, ацетон- $d_6$ ):  $\delta_{\text{C}}$  61.7 (с, 2CH<sub>2</sub>OH), 78.7 (м, 2OCH<sub>2</sub>), 119.5 (т,  $^2J_{\text{CF}}$  20 C-(1)), 121.4 (д.д,  $^1J_{\text{CF}}$  286,  $^1J_{\text{CF}}$  281, CF<sub>2</sub>H), 127.3 (м, C-(4)), 144.5 (д.м,  $^2J_{\text{CF}}$  13, C-(3,5)), 148.0 (д.д,  $^1J_{\text{CF}}$  254,  $^3J_{\text{CF}}$  6, C-(2,6)), 160.9 (с, CO<sub>2</sub>H). ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  31.3 (с, 2F, F-(2,6)), 44.4 (д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  270,  $^2J_{\text{FH}}$  57, 1F, CF<sub>2</sub>H), 49.6 (д.д,  $^2J_{\text{FF}}$  270,  $^2J_{\text{FH}}$  57, 1F, CF<sub>2</sub>H) м.д. Найдено для  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_4\text{O}_7\text{S}$ : m/z 376.0227. Вычислено: m/z 376.0234.

**Взаимодействие (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с гидроксидом натрия. Общая методика.** К раствору сульфоксида в ацетонитриле (~1 М) прибавляли по каплям раствор гидроксида натрия (10.17 М) в воде при комнатной температуре. Далее смесь перемешивали в приведённых в Таблице 13 условиях. Водный слой отделяли, анализировали с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ , в результате чего обнаружили дифторметансульфинат натрия (**131**). В случае экспериментов 1-4 органический слой выливали в 200 мл воды, полученный арен отделяли и высушивали  $\text{CaCl}_2$ . В случае экспериментов 5-7 органический слой высушивали  $\text{CaCl}_2$ , ацетонитрил отгоняли на ротационном испарителе.

Таблица 13. Взаимодействие (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с NaOH

№	Субстрат, м, г (v, ммоль)	NaOH, V, мл (v, ммоль)	t, °С	T, ч	Продукт, м, г, (ω, %)	выход, %
1	<b>73</b> , 1.91 г (7.18) <sup>a</sup>	5.00 (36.75) <sup>b</sup>	20-23	3	<b>130</b> , 0.70 (98)	57
2	<b>75</b> , 2.98 (12.01)	2.60 (26.44)	60	3	<b>147</b> , 1.39 (93)	72
3	<b>114</b> , 3.43 (10.85)	2.20 (22.37)	25	3	<b>141</b> , 2.08 (99)	87
4	<b>126</b> , 1.82 (5.35)	1.10 (11.19)	60	3	<b>159</b> , 1.10 (98)	83
5	<b>129</b> , 1.54 (5.54)	1.10 (11.19)	60	4	<b>160</b> , 0.81 (99)	80
6	<b>128</b> 0.45 (1.05)	0.21 (2.14)	25	5	<b>165</b> , 0.24 (99)	68
7	<b>121</b> 2.62 (5.87)	1.20 (12.20)	25	4	<b>166</b> , 1.44 (99)	70

<sup>a</sup> После смешения с MeCN получили 0.4 М раствор

<sup>b</sup> Использовали 7.35 М раствор

**1,2,3,4,5-пентафторбензол (130)**. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  6.86 (т.т.д,  $^3J_{\text{HF}}$  10.4,  $^4J_{\text{HF}}$  7.1,  $^5J_{\text{HF}}$  2.7, 1H, H-(6)) м.д.; ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 126.76 МГц):  $\delta_{\text{C}}$  100.6 (т.д,  $^2J_{\text{CF}}$  23,  $^4J_{\text{CF}}$  3, C-(6)), 137.6 (д.д.д.д.д,  $^1J_{\text{CF}}$  251,  $^2J_{\text{CF}}$  18,  $^2J_{\text{CF}}$  13,  $^3J_{\text{CF}}$  5,  $^4J_{\text{CF}}$  1, C-(2,4)), 141.8 (д.т.т,  $^1J_{\text{CF}}$  254,  $^2J_{\text{CF}}$  13,  $^3J_{\text{CF}}$  5, C-(3)), 146.2 (д.т.т,  $^1J_{\text{CF}}$  249,  $^{2,3}J_{\text{CF}}$  ~12,  $^{3,4}J_{\text{CF}}$  ~4, C-(1,5)) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,

282.36 МГц):  $\delta_F$  0.1 (м, 2F, F-(2,4)), 8.1 (т.т,  $^3J_{FF}$  20,  $^4J_{FF}$  1, F-(3)), 23.8 (м, 2F, F-(1,5)) м.д. [108]. Вычислено для  $C_6HF_5$ , m/z 168. Найдено по ГХ-МС m/z 168.

**1,2,4,5-тетрафторбензол (147).** ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  7.07 (квинт,  $^3,4J_{HF}$  8.5 Гц, 2H, H-(3,6)) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  22.9 (т,  $^3,4J_{HF}$  8.6, 2H, H-(3,6)) м.д. [115]. Вычислено для  $C_6H_2F_4$  m/z 150. Найдено по ГХ-МС m/z 150.

**1,2,4,5-тетрафтор-3-(трифторметил)бензол (141).** ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  7.10 (т.т,  $^3J_{HF}$  10.1,  $^4J_{HF}$  7.2, 1H, H-(6)) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  21.5 (м, 2F, F-(2,4)), 25.7 (м, 2F, F-(1,5)), 105.5 (т, 3F,  $^4J_{FF}$  21.9,  $CF_3$ ) м.д. [115]. Вычислено для  $C_7HF_7$  m/z 218. Найдено m/z 218.

**2,3,5,6-тетрафтор-1-феноксibenзол (159).** Масло. УФ (этанол),  $\lambda_{max}$ , нм ( $lg \epsilon$ ): 260 (3.29), 266 (3.32), 273 (3.17). ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  6.81 (т.т,  $^3J_{HF}$  10.3,  $^4J_{HF}$  7.1, 1H, H-(4)), 7.16 (м, 5H, Ph) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  7.9 (м, 2F, F-(2,6)), 23.1 (м, 2F, F-(3,5)) м.д. [116]. Вычислено для  $C_{12}H_6F_4O$  m/z 242. Найдено m/z 242.

**1-метокси-2,3,5,6-тетрафторбензол (160).** ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  4.07 (т,  $^5J_{HF}$  1.3, 3H,  $CH_3$ ), 6.74 (т.т,  $^3J_{HF}$  10.1,  $^4J_{HF}$  7.1, 1H, H-(4)) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  4.0 (м, 2F, F-(2,6)), 21.8 (м, 2F, F-(3,5)) м.д. [117]. Вычислено для  $C_7H_4F_4O$  m/z 180. Найдено m/z 180.

**1,2,3,4,5-пентафтор-6-(2,3,5,6-тетрафторфенокси)бензол (165).** Возгонкой (60 °С, 14 Торр) получено белое твёрдое вещество. ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  7.00 (т.т,  $^3J_{HF}$  10.1,  $^4J_{HF}$  7.4, 1H, H-(4')) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  0.1 (м, 2F, F-(3,5)), 2.5 (т,  $^3J_{FF}$  21.6, 1F, F-(4)), 5.4 (м, 2F, F-(2,6 или 3',5')), 5.8 (м, 2F, F-(2,6 или 3',5')), 23.8 (м, 2F, F-(2',6')) м.д. [101]. Вычислено для  $C_{12}HF_9O$  m/z 348. Найдено m/z 348.

**(Перфторфенил)(2,3,5,6-тетрафторфенил)сульфан (166).** Возгонкой (95 °С, 0.3 Торр) получено белое твёрдое вещество.  $T_{пл}$  53 °С [101]. ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  6.91 (т.т,  $^3J_{HF}$  10.1,  $^4J_{HF}$  7.3, 1H, H-(4')) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 125.76 МГц):  $\delta_C$  106.3 (т,  $^2J_{CF}$  19.9, C-(1)), 107.8 (т,  $^2J_{CF}$  22.9, C-(4')), 112.3 (т,  $^2J_{CF}$  19.7, C-(1')), 138.2 (д.м,  $^1J_{CF}$  255.9, C-(3,5)), 142.8 (д.т.т,  $^1J_{CF}$  258.0,  $^2J_{CF}$  ~14,  $^3J_{CF}$  ~4.5, C-(4)), 146.4 (д.д.д.д,  $^1J_{CF}$  251.5,  $^2J_{CF}$  14.6,  $^3J_{CF}$  ~10,  $^3J_{CF}$  ~5, C-(3',5')), 146.9 (д.д.м,  $^1J_{CF}$  249.5,  $^2J_{CF}$  14.1, C-(2,6 или 2',6')), 147.7 (д.д.м,  $^1J_{CF}$  249.9,  $^2J_{CF}$  11.3,  $^3J_{CF}$  7.6,  $^5J_{CF}$  3.7, C-(2,6 или 2',6')) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  1.9 (м, 2F, F-(3,5)), 11.8 (т.т,  $^3J_{FF}$  20.4,  $^4J_{FF}$  3.4, 1F, F-(4)), 25.0 (м, 2F, F-(2',6')), 28.6 (м, 2F, F-(2,6 или 3',5')), 30.2 (м, 2F, F-(2,6 или 3',5')) м.д. [102]. Вычислено для  $C_{12}HF_9S$  m/z 332. Найдено m/z 332, 1S.

**Дифторметансульфинат натрия (131).** ЯМР  $^1H$  ( $D_2O$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  5.52 (т,  $^2J_{FH}$  55.3, 2F,  $CF_2H$ ) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $D_2O$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  32.4 (д,  $^2J_{HF}$  55.3, 2F,  $CF_2H$ ) м.д. [91].

**Взаимодействие (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов, содержащих карбоксильную или этоксикарбонильную группы с гидроксидом натрия. Общая**

**методика.** К ~1 М раствору сульфоксида в MeCN добавляли по каплям 10.17 М раствор NaOH. Смесь перемешивали при определённых условиях, указанных ниже. После того, как согласно ЯМР  $^{19}\text{F}$  была достигнута полная конверсия, а также зафиксировано образование сульфината **131**, полученную массу выливали в 10%  $\text{HCl}_{\text{водн}}$  (10 мл), экстрагировали  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $5 \times 10$  мл). Органические слои объединяли, сушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель отгоняли. Результаты представлены в Таблице 14.

Таблица 14. Взаимодействие соединений **161**, **115**, **123**, **116** с NaOH

Субстрат, м, г (v, ммоль)	NaOH, V, мл (v, ммоль)	T, °C	t, ч	Арен, м, г (выход, %)
<b>161</b> , 0.69 (2.04)	0.60 (6.10)	25	11	<b>162</b> , 0.44 (90 %)
<b>115</b> 0.95 (3.25)	1.00 (10.17)	25	11	<b>163</b> , 0.49 (78 %)
<b>123</b> , 1.40 (3.90)	1.25 (12.71)	60	3	<b>164</b> , 0.48 (79 %)
<b>116</b> 1.00 (3.12)	0.70 (7.12)	25	4	<b>163</b> , 0.66 (65 %)

**2-[(2,3,5,6-тетрафторфенил)тио]уксусная кислота (162)** Белое твёрдое вещество.  $T_{\text{пл}}$  75-77 °C [118]. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  3.20 (с, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.90 (т.т,  $^3J_{\text{HF}}$  10.2,  $^4J_{\text{HF}}$  7.3, 1H, H-(4)), 11.52 (1H,  $\text{CO}_2\text{H}$ ) м.д.;  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  22.3 (м, 2F, F-(3,5)), 26.8 (м, 2F, F-(2,6)) м.д. Вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_4\text{O}_2\text{S}$ , m/z 240. Найдено m/z 240.

**2,3,5,6-тетрафторбензойная кислота (163)** Белое твёрдое вещество. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  7.08 (т.т,  $^3J_{\text{HF}}$  10.3,  $^4J_{\text{HF}}$  7.3, 1H, H-(4)), 11.27 (1H,  $\text{CO}_2\text{H}$ ) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  22.8 (м, 2F, F-(2,6) или F-(3,5)), 25.0 (м, 2F, F-(2,6) или F-(3,5)) м.д. [119]. Вычислено для  $\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_4\text{O}_2$  m/z 194. Найдено m/z 194.

**Этил-2-циано-2-(2,3,5,6-тетрафторфенил)ацетат (164)** Хроматографией (петролейный эфир 40/70:Et<sub>2</sub>O v/v 5:1) получено белое твёрдое вещество. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300.13 МГц):  $\delta_{\text{H}}$  1.23 (т,  $^3J_{\text{FH}}$  7.2, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.65 (уш.с, 1H,  $\text{CH}$ ), 4.27 (кв.д,  $^3J_{\text{FH}}$  7.2,  $^5J_{\text{HH}}$  0.8, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.47 (т.т,  $^3J_{\text{HF}}$  7.7,  $^4J_{\text{HF}}$  10.2, 1H, H-(4)) м.д.; ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 282.36 МГц):  $\delta_{\text{F}}$  21.7 (м, 2F, F-(2,6)), 24.9 (м, 2F, F-(3,5)) м.д. [120]. Вычислено для  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_4\text{NO}_2$  m/z 261. Найдено m/z 261.

**Взаимодействие 1-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,5,6-тетрафтор-4-[(перфторфенил)-сульфинил]бензола (118) с NaOH.** К ~1М раствору **118** в MeCN добавляли по каплям 10.17 М раствор NaOH. Смесь перемешивали в условиях, указанных ниже и далее выливали в  $\text{H}_2\text{O}$ . Органическую фазу отделяли и сушили  $\text{CaCl}_2$ . Результаты представлены в Таблице 15.

Таблица 15. Взаимодействие биссульфоксида **118** с NaOH

<b>118</b> , м, г (ν, ммоль)	NaOH, V, мл (ν, ммоль)	t, ч	T, °C	Полученная масса, г	Соотношение по ЯМР <sup>19</sup> F			
					<b>29</b>	<b>13</b>	<b>1</b>	<b>30</b>
3.72 (8.05)	0.95 (9.66)	5	25	2.70	38	1	49	13
2.94 (6.36)	1.25 (12.71)	3	25	2.02	50	17	33	-
2.59 (5.60)	2.20 (11.19)	6	60	1.39	51	49	-	-

**Встречный синтез (пентафторфенил)(2,3,5,6-тетрафторфенил)сульфоксида (167).** К (перфторфенил)(2,3,5,6-тетрафторфенил)сульфану (**166**) (0.99 г, 2.84 ммоль) добавляли HNO<sub>3</sub> (2.50 г, 39.68 ммоль). Полученный раствор перемешивали при 50 °C в течение 2 дней. Далее смесь растворяли в CHCl<sub>3</sub> (10 мл), затем добавляли 10 мл H<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>CO до pH ~8. Органический слой отделяли, сушили MgSO<sub>4</sub>, растворитель отгоняли. Возгонкой остатка (95 °C, 0.3 Торр), получили 0.80 г сульфоксида **167** (выход - 77%). T<sub>пл</sub> 54-56 °C. ИК (KBr, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>): 3053 (сл), 1740 (сл), 1641 (сл), 1500 (сил), 1435 (сл), 1396 (сл), 1377 (сп), 1296 (сл), 1277 (сл), 1259 (сл), 1234 (сп), 1188 (сл), 1151 (сл), 1109 (сил), 1088 (сп), 1020 (сл), 985 (сил), 953 (сл), 928 (сп), 887 (сл), 856 (сл), 827 (сл), 764 (сл), 712 (сл), 683 (сл), 631 (сл), 544 (сл), 509 (сл), 455 (сл), 428 (сл). УФ (этанол), λ<sub>max</sub>, нм (lg ε): 234 (4.21), 276 (3.62). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 МГц): δ<sub>H</sub> 6.90 (т.т, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 10.1, <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> 7.4, 1H, H-(4')) м.д.; ЯМР <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц): δ<sub>F</sub> 4.1 (м, 2F, F-(2,4)), 16.9 (т.т, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> 20.4, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> 5.3, 1F, F-(3)), 21.5 (м, 2F, F-(1,5) или F-(2',6')), 22.8 (м, 2F, F-(1,5) или F-(2',6')), 26.7 (м, 2F, F-(3',5')) м.д. Вычислено для C<sub>12</sub>HF<sub>9</sub>OS: C 39.58, H 0.28, F 46.95, S 8.80, m/z 363.9600. Найдено: C 39.50, H 0.36, F 46.76, S 8.80, m/z 363.9598.

**Взаимодействие (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с 2-меркаптоэтанолом (180). Общая методика.** К ~1 М раствору сульфоксида в MeCN при определённой температуре и перемешивании добавляли по каплям ~1 М раствор 2-меркаптоэтанола (**180**) и триэтиламина в MeCN. Полученный раствор перемешивали при похожей температуре, далее выливали в смесь 100 мл воды и 5 мл HCl<sub>конц.</sub> В случае экспериментов 1-5 (Таблица 16) выделившийся органический слой отделяли, сушили MgSO<sub>4</sub>. В случае эксперимента 6 полученную смесь экстрагировали EtOAc (3×100 мл), органические слои объединяли, высаливали NaCl, сушили MgSO<sub>4</sub>, растворитель отгоняли на ротационном испарителе, эфир **186** выделили при помощи колоночной хроматографии (EtOAc/CHCl<sub>3</sub> v/v 1/1). Результаты экспериментов 1-6 представлены в Таблице 16.

Таблица 16. Взаимодействие (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с тиолом **180**.

№	Субстрат, m, г (v, ммоль)	<b>180</b> m, г (v, ммоль)	NEt <sub>3</sub> m, г (v, ммоль)	t, °C	T, ч	Полу- ченная масса, г	Соотноше- ние продуктов	Выход, %
1	<b>74</b> , 1.35 (5.44)	0.80 (10.24)	0.63 (6.23)	-5 - 0	2	1.30	<b>181</b> : <b>147</b> = 89 : 11	74 ( <b>181</b> ), 9 ( <b>147</b> ) <sup>a</sup>
2	<b>74</b> , 1.50 (6.04)	0.59 (7.55)	0.77 (7.61)	-30 - -25	24	1.41	<b>181</b> : <b>147</b> = 93 : 7	74 ( <b>181</b> ), 6 ( <b>147</b> ) <sup>a</sup>
3	<b>114</b> , 0.71 (2.25)	0.77 (9.86)	0.48 (4.74)	21- 33	0.1	0.40	<b>182</b> : <b>141</b> = 62 : 38	42 ( <b>182</b> ) 25 ( <b>141</b> ) <sup>a</sup>
4	<b>114</b> , 1.39 (4.40)	1.39 (17.79)	0.90 (8.89)	-20 - -15	0.25	0.95	<b>182</b> : <b>141</b> = 77 : 23	60 ( <b>182</b> ) 18 ( <b>141</b> ) <sup>a</sup>
5	<b>114</b> , 1.09 (3.45)	1.08 (13.82)	0.73 (7.21)	-40 - -35	0.5	0.73	<b>182</b> : <b>141</b> = 81 : 19	48 ( <b>182</b> ) 11 ( <b>141</b> ) <sup>a</sup>
6	<b>123</b> , 0.90 (2.50)	0.60 (7.68)	0.81 (8.00)	25	72	0.70 <sup>b</sup>	только <b>186</b>	67

<sup>a</sup> Выход определяли при помощи ЯМР <sup>19</sup>F с внутренним количественным стандартом (PhF)

<sup>b</sup> Выход продукта после хроматографии.

**2-[[2-[(дифторметил)сульфинил]-3,4,6-трифторфенил]тио]этан-1-ол (181)**. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 МГц): δ<sub>H</sub> 2.56 (уш.с, 1H, OH), 3.16 (т, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 5.9, 2H, CH<sub>2</sub>S), 3.72 (т, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 5.9, 2H, CH<sub>2</sub>O), 6.76 (т, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 55.2, 1H, CF<sub>2</sub>H), 6.96 (т.д, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 9.8, <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> 7.1, 1H, H-(5)) м.д.; ЯМР <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц): δ<sub>F</sub> 21.3 (м, 1F, F-(3)), 33.2 (д.д.д, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> 21.2, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> 9.8 <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> 6.0, 1F, F-(4)), 42.4 (д.д.д, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> 265.9, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 55.9, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 6.8, 1F, CF<sub>2</sub>H), 47.6 (д.д.д, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> 268.1, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 54.4, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 4.5, 1F, CF<sub>2</sub>H), 58.0 (м, 1F, F-(6)) м.д. Вычислено для C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>F<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> m/z 305.9845. Найдено m/z 305.9850.

**Этил-2-циано-2-[[4-[(дифторметил)сульфинил]-2,3,6-трифтор-5-[(2-гидроксиэтил) - тио]фенил]ацетат (186)**. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 МГц): δ<sub>H</sub> 1.36 (т, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2, 3H, CH<sub>3</sub>, оба диастереомера), 2.04 (уш.с, 1H, OH, оба диастереомера), 3.10 (т, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ~5, 2H, CH<sub>2</sub>S, один из диастереомеров), 3.12 (т, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ~5, 2H, CH<sub>2</sub>S, один из диастереомеров), 3.77 (т, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ~5, 2H, CH<sub>2</sub>OH, оба диастереомера), 4.38 (кв, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, оба диастереомера), 5.15 (с, 1H, CH, оба диастереомера), 7.04 (т, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 55.1, 1H, CF<sub>2</sub>H, оба диастереомера) м.д.; ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, 282.36 МГц): δ<sub>F</sub> 24.9 (д.д.т, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> 21.2, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 15.1, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 4.5, 1F, F-(3), один из диастереомеров), 25.0 (д.д.т, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> 21.2, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 15.1, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 4.5, 1F, F-(3), один из диастереомеров), 32.5 (д, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> 21.2, 1F, F-(2), один из диастереомеров), 32.6 (д, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> 21.2, 1F, F-(2), один из диастереомеров), 44.3 (д.д.д, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> 267.4, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 55.9, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 4.5, 1F, CF<sub>2</sub>H, оба диастереомера), 49.1 (д.д.д, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> 267.4, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 54.4, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 4.5, 1F, CF<sub>2</sub>H, один из диастереомеров), 49.1 (д.д.д, <sup>2</sup>J<sub>FF</sub> 267.4, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> 54.4, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> 4.5, 1F, CF<sub>2</sub>H, один из

диастереомеров), 56.2 (д,  $^5J_{FF}$  15.1, 1F, F-(6), один из диастереомеров), 56.4 (д,  $^5J_{FF}$  15.1, 1F, F-(6), один из диастереомеров) м.д. Вычислено для  $C_{14}H_{12}F_5NO_4S$   $m/z$  417.0097. Найдено  $m/z$  417.0099.

**Взаимодействие сульфоксида 123 с тиолом 180 в присутствии  $K_2CO_3$ .** К раствору сульфоксида **123** (0.69 г, 1.92 ммоль) в MeCN (2 мл) добавляли  $K_2CO_3$  (0.83 г, 6.01 ммоль) и по каплям раствор тиола **180** (0.42 г, 5.38 ммоль) в MeCN (4 мл). Полученную смесь кипятили в течение 12 ч, затем выливали в смесь  $HCl_{конц}$  (5 мл) и 100 мл воды. Полученную смесь экстрагировали EtOAc ( $3 \times 100$  мл), органические слои объединяли, промывали водой ( $3 \times 100$  мл), высаливали NaCl, сушили  $MgSO_4$ , растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Эфир **187** (0.53 г, выход – 58 %) выделили при помощи колоночной хроматографии (EtOAc/ $CHCl_3$  v/v 2/1).

**Этил-2-циано-2-[4-[(дифторметил)сульфинил]-2,6-дифтор-3,5-бис[(2-гидроксиэтил)тио]фенил]ацетат (187).** ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300.13 МГц):  $\delta_H$  1.36 (т,  $^3J_{HH}$  7.1, 3H,  $CH_3$ , один из диастереомеров), 1.37 (т,  $^3J_{HH}$  7.1, 3H,  $CH_3$ , один из диастереомеров), 2.04 (уш.с, 2H, OH, оба диастереомера), 3.12 (м, 4H,  $CH_2S$ , оба диастереомера), 3.74 (м, 4H,  $CH_2OH$ , оба диастереомера), 4.38 (уш.кв,  $^3J_{HH} \sim 7$ , 2H,  $CH_3CH_2O$ , оба диастереомера), 5.14 (с, 1H, CH, оба диастереомера), 7.33 (д,д,  $^2J_{HF}$  56.7,  $^2J_{HF}$  54.4, 1H,  $CF_2H$ , один из диастереомеров), 7.34 (д,д,  $^2J_{HF}$  56.7,  $^2J_{HF}$  54.4, 1H,  $CF_2H$ , один из диастереомеров), м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  45.7 (д,д,  $^2J_{FF}$  266.7,  $^2J_{FH}$  56.7, 1F,  $CF_2H$ , оба диастереомера), 52.1 (д,д,  $^2J_{FF}$  266.7,  $^2J_{FH}$  54.4, 1F,  $CF_2H$ , один из диастереомеров), 52.1 (д,д,  $^2J_{FF}$  266.7,  $^2J_{FH}$  54.4, 1F,  $CF_2H$ , один из диастереомеров), 62.9 (с, 2F, F-(2,6), оба диастереомера) м.д. Вычислено для  $C_{16}H_{17}F_4NO_5S_3$   $m/z$  475.0196. Найдено  $m/z$  475.0190.

**Встречный синтез 2-[[2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенил]тио]этан-1-ола (182).** К раствору арена **190** (33.82 г, 141.84 ммоль) в ДМФА (290 мл) добавляли  $K_2CO_3$  (21.24 г, 152.14 ммоль) и тиол **180** (11.44 г, 145.96 ммоль). Полученную смесь перемешивали в течение 4.5 часов при комнатной температуре, после чего выливали в 5%  $HCl_{водн.}$  (500 мл). Органический слой отделяли, промывали водой ( $2 \times 250$  мл) и сушили  $MgSO_4$ . Сырой продукт (35.28 г, содержание спирта **182** – 95% по ГЖХ, выход 80%) перегоняли. Бесцветное масло, при охлаждении превращается в белое твёрдое вещество.  $T_{пл}$  16-17 °C,  $T_{кип}$  83-85 °C (2 Торр). ИК (плёнка,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ) 3360 (сл), 2945 (сл), 2884 (сл), 1647 (ср), 1479 (сил), 1398 (сл), 1329 (сил), 1182 (ср), 1148 (сил), 1063 (сл), 980 (сил), 831 (ср), 716 (ср). УФ,  $\lambda_{max}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 209 (3.87), 279 (3.81). ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 500.13 МГц):  $\delta_H$  2.66 (уш.с, 1H, OH), 3.18 (т,  $^3J_{HH}$  5.9, 2H,  $CH_2S$ ), 3.75 (т,  $^3J_{HH}$  5.9, 2H,  $CH_2O$ ) м.д.; ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 125.76 МГц),  $\delta_C$  37.2 (т,  $^4J_{CF}$  3.2,  $SCH_2$ ), 61.4 ( $OCH_2$ ), 109.2 (кв.т,  $^2J_{CF}$  35.1,  $^2J_{CF}$  12.9, C-(4)), 119.8 (т,  $^2J_{CF}$  19.9, C-(1)), 121.0 (кв,  $^1J_{CF}$  228.9,  $CF_3$ ), 144.2 (м,  $C_{Ar}F$ ), 147.1 (м,  $C_{Ar}F$ ) м.д.; ЯМР  $^{19}F$  ( $CDCl_3$ , 282.36 МГц):  $\delta_F$  21.6 (м, 2F, F-(2,6)), 29.5 (м, 2F,

F-(3,5)), 105.2 (т,  $^4J_{\text{FF}}$  21.7, 3F, CF<sub>3</sub>) м.д. Вычислено для C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>F<sub>7</sub>OS, %: C 36.75; H 1.71; F 45.21; S 10.90; m/z 293.9944. Найдено, %: C 36.76; H 1.83; F 45.24; S 10.85; m/z 293.9937.

## Выводы

1. Разработан метод синтеза ранее неизвестных (дифторметил)-4-трифторметил-, 4-карбокси-, 4-этоксикарбонилтетрафторфенилсульфоксидов с выходами 77-82% окислением соответствующих 4-замещенных (дифторметил)(тетрафторфенил)сульфидов 100%  $\text{HNO}_3$ . Найдено, что время реакции окисления (дифторметил)(полифторарил)сульфидов азотной кислотой уменьшается в присутствии серной кислоты. Впервые получен (дифторметил){4-[(пентафторфенил)сульфинил]тетрафторфенил}сульфоксид - полифторароматическое соединение, содержащее две сульфоксидные группы.

2. Обнаружено, что при взаимодействии (дифторметил)(пентафторфенил)сульфоксида с  $\text{KSH}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$ ,  $\text{NCCH}_2\text{COOEt}$ ,  $\text{PhONa}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{OK}$  и  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в полярных растворителях (ДМФА, спирты,  $\text{H}_2\text{O}$ ) основным направлением является замена атома фтора в 4 положении. Реакция с метиламином в ацетонитриле дает 4-метиламино-, а в неполярных  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и гексане – 2-метиламинопроизводное в качестве основного продукта.

3. Установлено, что в реакциях 4-замещенных (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с  $\text{KSH}$ ,  $\text{NCCH}_2\text{COOEt}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{MeNH}_2$ ,  $\text{PhONa}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{OK}$ , независимо от полярности растворителя, нуклеофил замещает атом фтора, находящийся в *орто*-положении по отношению к дифторметилсульфинильной группе. В этих реакциях наблюдается также дизамещение с образованием, как правило, 2,6-производных.

4. Обнаружено, что при взаимодействии (дифторметил)(полифторарил)сульфоксидов с гидроксидом натрия в водном ацетонитриле при  $25^\circ\text{C}$  происходит замена сульфинильной группы на водород с образованием гидрополифтораренов с выходами 57-90% вне зависимости от природы заместителя. При наличии в положении 4 полифторароматического кольца атома водорода или донорных заместителей ( $\text{MeO}$ ,  $\text{PhO}$ ) процесс протекает аналогично, но требует повышенной температуры ( $60^\circ\text{C}$ ).

5. Найдено, что в реакциях 4-*X*-замещенных ( $X = \text{H}$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ) (дифторметил)-(тетрафторфенил)сульфоксидов с метилатом натрия в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  и смеси гексан/бензол наблюдается, помимо замещения атомов фтора на метокси-группу, замена сульфинильной группы на водород с образованием гидропроизводных. Вклад последнего процесса возрастает с увеличением акцепторного характера полифторароматического кольца и полярности среды.

6. На примерах реакций (дифторметил)(4-трифторметилтетрафторфенил)сульфоксида с 2-меркаптоэтанолом и (дифторметил){4-[(пентафторфенил)сульфинил]}тетрафторфенилсульфоксида с фенолятом натрия в ацетонитриле обнаружено замещение дифторметилсульфинильной группы на нуклеофил.

### Список сокращений и условных обозначений

- mCPBA – *мета*-хлорбензойная кислота  
NBS – *N*-бромсукцинимид  
DMCO – диметилсульфоксид  
[dibmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> – тетраборат 1-(4-диацетоксииндобензил)-3-метилимидазолия  
ТГФ – тетрагидрофуран  
NFSI – *N*-фторсульфонилимид  
NFOBS – *N*-фтор-*орто*-бензолдисульфонилимид  
TMSCF<sub>3</sub> – триметилсилилтрифторметан  
TASF – дифтортриметилсиликат трис(диметиламино)сульфония  
[bmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> – тетраборат 1-бутил-3-метилимидазолия  
NCS – *N*-хлорсукцинимид  
DAST – диэтиламинсульфотрифторид  
TFAA – трифторацетилангидрид  
TMS – триметилсилил  
LDA – диизопропиламид лития  
ГМФТА – гексаметилфосфортриамид  
DMFA – *N,N*-диметилформаид  
ТЭБАХ – хлорид триэтилбензиламмония

## Список литературы

1. Политанская Л.В., Селиванова, Г.А., Пантелеева Е.В., Третьяков Е.В., Платонов В.Е., Никульшин П.В., Виноградов А.С., Зонов Я.В., Карпов В.М., Меженкова Т.В., Васильев А.В., Колдобский А.Б., Шилова О.С., Морозова С.М., Бургарт Я.В., Щегольков Е.В., Салоутин В.И., Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю., Ненайденко В.Г., Москалик М.Ю., Астахова В.В., Шаинян Б.А., Таболин А.А., Иоффе С.Л., Музалевский В.М., Баленкова Е.С., Шастин А.В., Тютюнов А.А., Бойко В.Э., Игумнов С.М., Дильман А.Д., Адонин Н.Ю., Бардин В.В., Масоуд С.М., Воробьева Д.В., Осипов С.Н., Носова Э.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н., Прима Д.О., Макаров А.Г., Зибарев А.В., Трофимов Б.А., Собенина Л.Н., Беляева К.В., Сосновских В.Я., Обыденнов Д.Л., Усачев С.А. Перспективные точки роста и вызовы фторорганической химии // Успехи химии. – 2019. – В. 88. – №. 5. – С. 425-569.
2. Berezhnaya, V.N., Maksimov, A.M., Platonov, V.E., Shelkovnikov, V.V. Dendro-shaped blocks with arylsulfanyl fragments based on p-toluic acid // Mendeleev Commun. – 2018. – V. 28. – I. 4. – P. 442-443.
3. Kasai T., Higashihara T., Ueda M. A novel photo-acid generator bound molecular glass resist with a single protecting group // J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem. – 2013. – V. 51. – P. 1956-1962.
4. Соколов М.Н., Михайлов, М.А., Вировец, А.В., Брылев, К.А., Бредихин, Р.А., Максимов, А.М., Платонов, В.Е., Федин, В.П. Синтез, строение и люминесцентные свойства октаэдрического кластерного комплекса молибдена  $[Mo_6I_8(SC_6F_4H)_6]^{2-}$  // Изв. АН. Сер. хим. – 2013. – № 8. – С. 1764-1767.
5. Dass A., Guo R., Tracy J.B., Balasubramanian R., Douglas A.D., Murray R.W. Gold Nanoparticles with Perfluorothiolate Ligands // Langmuir. – 2008. – V. 24. – № 1. – P. 310-315
6. Ларионов С.В., Леонова Т.Г., Батраченко Н.И., Корольков И.В., Данилович В.С., Платонов В.Е., Максимов А.М., Фадеева В.П. Соединения Ag(I) с перфторированными ароматическими тиолами  $C_6F_5C_6F_4SH$ ,  $C_{10}F_7SH$  и  $C_6F_5SH$  – предшественники наночастиц серебра // Журн. неорг. химии. – 2008. – Т. 53. – № 2. – С. 250-253.
7. Laczkowski K.Z., Switalska M., Baranowska-Laczkowska, A., Plech T., Paneth A., Misiura K., Wietrzyk J., Czaplinska B., Mrozek-Wilczkiewicz A., Malarz K., Musiol R., Grela I. Thiazole-based nitrogen mustards: Design, synthesis, spectroscopic studies, DFT calculation, molecular docking, and antiproliferative activity against selected human cancer cell lines // J. Mol. Struct. – 2016. – V. 1119. – P. 139-150.
8. Wingelhofer B., Maurer B., Heyes E.C., Kumaraswamy A.A., Berger-Becvar A., de Araujo E.D., Orlova A., Freund P., Ruge F., Park J., Tin G., Ahmar S., Lardeau C.H., Sadovnik I., Bajusz D.,

- Keserű G.M., Grebien F., Kubicek S., Valent P., Gunning P.T., Moriggl R. // *Leukemia*. – 2018. – V. 32. – P. 1135-1146.
9. Mickevičiūtė A., Timm D.D., Gedgaudas M., Linkuvienė V., Chen Z., Waheed A., Michailovienė V., Zubrienė A., Smirnov A., Čapkauskaitė E., Baranauskienė L., Jachno J., Revuckienė J., Manakova E., Gražulis S., Matulienė J., Di Cera E., Sly W.S., Matulis D. Intrinsic thermodynamics of high affinity inhibitor binding to recombinant human carbonic anhydrase IV // *Eur. Biophys. J.* – 2018. – V. 47. – P. 271-290.
10. Garrood W.T., Zimmer C.T., Gutbrod O., Lüke B., Williamson M.S., Bass C., Nauen R., Emyr Davies T.G. Influence of the RDL A301S mutation in the brown planthopper *Nilaparvata lugens* on the activity of phenylpyrazole insecticides // *Pestic. Biochem. Physiol.* – 2017. – V. 142. – P. 1–8.
11. Swallow, S. Chapter Two - Fluorine in Medicinal Chemistry // *Progress in Medicinal Chemistry*. – 2015. – V. 54. – P. 65-133.
12. Максимов А.М., Киреевков В.В., Платонов В.Е. Получение дифторметилполифторарилсульфидов. Реакции дифторметилполифторфенилсульфида с окислителями // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1996. – № 1. – P. 162-164.
13. Maksimov, A.M., Platonov, V.E. Reactions of some polyfluoroaromatic compounds with potassium hydrosulfide // *Fluorine Notes*. – 1999. – V. 4. – [http://www.notes.fluorine1.ru/contents/history/1999/4\\_1999/letters/index.html](http://www.notes.fluorine1.ru/contents/history/1999/4_1999/letters/index.html)
14. Реутов, О. А. Органическая химия. В 4-х частях. Ч. 2: Учеб. для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности «Химия» / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2004. – 623 с., ил. (Классический университетский учебник).
15. Xu X.H., Matsuzaki K., Shibata N. Synthetic methods for compounds having CF<sub>3</sub>-S units on carbon by trifluoromethylation, trifluoromethylthiolation, triflylation, and related reactions // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115. – I. 2. – P. 731-764.
16. Kaiser D., Klose I., Oost R., Neuhaus J., Maulide N. Bond-Forming and -Breaking Reactions at Sulfur(IV): Sulfoxides, Sulfonium Salts, Sulfur Ylides, and Sulfinates Salts: review-article // *Chem. Rev.* – 2019. – V. 119. – I. 14. – P. 8701-8780.
17. Carbonnel E., Pannecoucke X., Besset T., Jubault P., Poisson T. An electrophilic reagent for the synthesis of OCHFMe-containing molecules // *Chem. Commun.* – 2018. – V. 54. – I. 20. – P. 2491-2493.

18. Wnuk S.F., Robins M.J. Antimony(III) chloride exerts potent catalysis of the conversion of sulfoxides to .alpha.-fluoro thioethers with (diethylamino)sulfur trifluoride // *J. Org. Chem.* – 1990. – V. 55. – I. 15. – P. 4757-4760.
19. McCarthy J.R., Peet N.P., LeTourneau M.E., Inbasekaran M. (Diethylamino)sulfur trifluoride in organic synthesis. 2. The transformation of sulfoxides to .alpha.-fluoro thioethers // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – I. 3. – P. 735-737.
20. More K.M., Wemple J. The Synthesis of Aryl Fluoromethyl Sulfoxides // *Synthesis.* – 1977. – V. 1977. – I. 11. – P. 791-792.
21. Sokolenko L., Orlova R., Filatov A., Yagupolskii Y., Magnier E., Pégot B., Diter P. General, Practical and Selective Oxidation Protocol for CF<sub>3</sub>S into CF<sub>3</sub>S(O) Group // *Molecules.* – 2019. – V. 24. – I. 7. – P. 1249.
22. Thiehoff C., Schifferer L., Daniliuc C.G., Santschi N., Gilmour R. The influence of electronic perturbations on the Sulfur-Fluorine Gauche Effect // *J. Fluor. Chem.* – 2016. – V. 182. – P. 121-126.
23. Suga H., Schlosser M.  $\alpha$ -Fluoro- and  $\alpha,\alpha$ -difluoroalkanes by substitution of vicinal bromofluoroalkanes and subsequent pummerer rearrangement // *Tetrahedron.* – 1990. – V. 46. – I. 12. – P. 4261-4264.
24. Kamata K., Hirano T., Mizuno N. Highly efficient oxidation of sulfides with hydrogen peroxide catalyzed by [SeO<sub>4</sub>{WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> // *Chem. Commun.* – 2009. – I. 26. – P. 3958-3960.
25. Gan S., Yin J., Yao Y., Liu Y., Chang D., Zhu D., Shi L. Metal- and additive-free oxygen-atom transfer reaction: an efficient and chemoselective oxidation of sulfides to sulfoxides with cyclic diacyl peroxides // *Org. Biomol. Chem.* – 2017. – V. 15. – I. 12. – P. 2647-2654.
26. Silva F., Baker A., Stansall J., Michalska W., Yusubov M.S., Graz M., Saunders R., Evans G.J.S., Wirth T. Selective Oxidation of Sulfides in Flow Chemistry // *Eur. J. Org. Chem.* – 2018. – V. 2018. – I. 18. – P. 2134-2137.
27. Xie Y., Li Y., Zhou S., Zhou S., Zhang Y., Chen M., Li Z. Aluminum(III) Chloride Promoted Oxygen Transfer: Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides // *Synlett.* – 2018. – V. 29. – I. 3. – P. 340-343.
28. Du K.-S., Huang J.-M. Electrochemical synthesis of methyl sulfoxides from thiophenols/thiols and dimethyl sulfoxide // *Green Chem.* – 2018. – V. 20. – I. 6. – P. 1405-1411.
29. Chen T.-H., Kwong K.W., Lee N.F., Ranburger D., Zhang R. Highly efficient and chemoselective oxidation of sulfides catalyzed by iron(III) corroles with iodobenzene diacetate // *Inorg. Chim. Acta.* – 2016. – V. 451. – P. 65-72.

30. Nasrollahi R., Heydari-Turkmani A., Zakavi S. Kinetic and mechanistic aspects of solid state, nanostructured porphyrin diacid photosensitizers in photooxidation of sulfides // *Catal. Sci. Technol.* – 2019. – V. 9. – I. 5. – P. 1260-1272.
31. Dai W., Li J., Chen B., Li G., Lv Y., Wang L., Gao S. Asymmetric Oxidation Catalysis by a Porphyrin-Inspired Manganese Complex: Highly Enantioselective Sulfoxidation with a Wide Substrate Scope // *Org. Lett.* – 2013. – V. 15. – I. 22. – P. 5658-5661.
32. Wang X., Wang X., Guo H., Wang Z., Ding K. Self-supported heterogeneous titanium catalysts for enantioselective carbonyl-ene and sulfoxidation reactions // *Chem. Eur. J.* – 2005. – V. 11. – I. 14. – P. 4078-4088.
33. Yanagi T., Otsuka S., Kasuga Y., Fujimoto K., Murakami K., Nogi K., Yorimitsu H., Osuka A. Metal-Free Approach to Biaryls from Phenols and Aryl Sulfoxides by Temporarily Sulfur-Tethered Regioselective C-H/C-H Coupling // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – I. 44. – P. 14582-14585.
34. Taft R.W., Price E., Fox I.R., Lewis I.C., Andersen K.K., Davis G.T. Fluorine Nuclear Magnetic Resonance Shielding in p-Substituted Fluorobenzenes. The Influence of Structure and Solvent on Resonance Effects // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – V. 85. – I. 20. – P. 3146-3156.
35. Pat. 20180127370 A1 US. Phenyl amino piperidine mTORC inhibitors and uses thereof / O'Neill D.J., Saiah E., Woo S., Kang A., Brearley A., Bentley J. – 10.05.2018.
36. Dannenberg C.A., Fritze L., Krauskopf F., Bolm C. Access to N-cyanosulfoximines by transition metal-free iminations of sulfoxides // *Org. Biomol. Chem.* – 2017. – V. 15 – I. 5. – P. 1086-1090.
37. Qian W., Pei L. Efficient and Highly Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides in the Presence of an Ionic Liquid Containing Hypervalent Iodine // *Synlett.* – 2006. – I. 5. – P. 709-712.
38. Tian Z.-Y., Zhang C.-P. Ullmann-type: N-arylation of anilines with alkyl(aryl)sulfonium salts // *Chem. Commun.* – 2019. – V. 55. – I. 79. – P. 11936-11939.
39. Xu F., Chen Y., Fan E., Sun Z. Synthesis of 3-Substituted Aryl[4,5]isothiazoles through an All-Heteroatom Wittig-Equivalent Process // *Org. Lett.* – 2016. – V. 18. – I. 11. – P. 2777-2779.
40. Snieckus V., Beaulieu F., Mohri K., Han W., Murphy C.K., Davis F.A. Directed ortho metalation-mediated F<sup>+</sup> introduction. Regiospecific synthesis of fluorinated aromatics // *Tetrahedron Lett.* – 1994. – V. 35. – I. 21. – P. 3465-3468.
41. Kersten M., Wenschuh E. The Thio-Arbuzov-reaction. Part 7. Unsymmetric sulfoxides PhS(O)CH<sub>2</sub>R from methyl benzenesulfenate and bromoalkanes RCH<sub>2</sub>Br // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 1993. – T. 80. – I. 1-4. – P. 81-84.

42. Zhu L., Li Y., Ni C., Hu J., Beier P., Wang Y., Surya Prakash G.K., Olah G.A. Nucleophilic (phenylsulfinyl)difluoromethylation of carbonyl compounds with difluoromethyl phenyl sulfoxide // *J. Fluor. Chem.* – 2007. – V. 128. – I. 10. – P. 1241-1247.
43. Pohmakotr M., Boonkitpattarakul K., Ieawsuwan W., Jarussophon S., Duangdee N., Tuchinda P., Reutrakul V.  $\alpha,\alpha$ -Difluoro- $\alpha$ -phenylsulfanylmethyl carbanion equivalent: a novel gem-difluoromethylation of carbonyl compounds // *Tetrahedron.* – 2006. – V. 62. – I. 25. – P. 5973-5985.
44. Pat. 2018178338 A1 WO. 2-oxo-thiazole derivatives as a2a inhibitors and compounds for use in the treatment of cancers / Crosignani S., Gomes B., Houthuys E. – 04.10.2018.
45. Pat. 20110251221 A1 US. Pyrimidinylpiperidinyloxyppyridinone analogues as gpr119 modulators / Wacker D., O'Connor S., Hong Z. – 13.10.2011.
46. Movchun V.N., Kolomeitsev A.A., Yagupolskii Y.L. Nucleophilic trifluoromethylation of organic substrates using (trifluoromethyl)trimethylsilane in the presence of a fluoride anion II. A convenient route to aryltrifluoromethyl-sulfides, -sulfoxides and -sulfones // *J. Fluor. Chem.* – 1995. – V. 70. – I 2. – P. 255-257.
47. Singh R.P., Cao G., Kirchmeier R.L., Shreeve J.M. Cesium Fluoride Catalyzed Trifluoromethylation of Esters, Aldehydes, and Ketones with (Trifluoromethyl)trimethylsilane // *J. Org. Chem.* – 1999. – V. 64. – I. 8. – P. 2873-2876.
48. Marom H., Antonov S., Popowski Y., Gozin M. Selective Sulfoxidation of Thioethers and Thioaryl Boranes with Nitrate, Promoted by a Molybdenum–Copper Catalytic System // *J. Org. Chem.* – 2011. – V. 76. – I. 13. – P. 5240-5246.
49. Hendriks C.M.M., Lamers P., Engel J., Bolm C. Sulfoxide-to-Sulfilimine Conversions: Use of Modified Burgess-Type Reagents // *Adv. Synth. Catal.* – 2013. – V. 355. – I. 17. – P. 3363-3368.
50. Tang R.-Y., Zhong P., Lin Q.-L. Selective oxidation and chlorination of trifluoromethylsulfide using trichloroisocyanuric acid in ionic liquid // *J. Fluor. Chem.* – 2007. – V. 128. – I. 6. – P. 636-640.
51. Ягупольский Ю.Л., Савина Т.И. Взаимодействие арилтрифторметилсульфидов и –селенидов с дифторидом ксенона // *Журн. орг. химии.* – 1979. – Т. 15. – В. 2. – С. 438-439.
52. Кондратенко Н.В., Мовчун В.Н., Ягупольский Л.М. Арилтрифторметилсульфоксиды // *Журн. орг. химии.* – 1989. – Т. 25. – В. 5. – С 1116-1117.
53. Wakselman C., Tordeux M., Freslon C., Saint-Jalmes L. Aryltrifluoromethylsulfoxides: Sulfinylation of aromatics by triflinate salts in acid medium // *Synlett.* – 2001. – V. 4. – P. 550-552.
54. Ягупольский Л.М., Маренец М.С., Кондратенко Н.В. О направляющем действии трифторметилсульфоксидной группы // *Журн. общ. химии.* – 1965. – В. 35. – № 2. – С. 377-387.

55. Olah G.A., Gupta B.G.B., Narang S.C. Onium ions. 20. Ambident reactivity of the nitronium ion. Nitration vs. oxidation of heteroorganic (sulfur, selenium, phosphorus, arsenic, antimony) compounds. Preparation and NMR spectroscopic (carbon-13, nitrogen-15, phosphorus-31) study of nitro and ni // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – V. 101. – I. 18. – P. 5317-5322.
56. Umemoto T., Ishihara S. Power-variable electrophilic trifluoromethylating agents // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 2156-2164.
57. Chen X., Tordeux M., Desmurs J.R., Wakselman C. Thia-Fries rearrangement of aryl triflinates to trifluoromethanesulfinylphenols // *J. Fluor. Chem.* – 2003. – V. 123. – I. 1. – P. 51-56.
58. Fuchigami T., Yamamoto K., Nakagawa Y. Electrolytic reactions of fluoro organic compounds. 7. Anodic methoxylation and acetoxylation of 2,2,2-trifluoroethyl sulfides. Preparation of highly useful trifluoromethylated building blocks // *J. Org. Chem.* – 1991. – V. 56. – I. 1. – C. 137-142.
59. Capozzi M.A.M., Capitelli F., Bottoni A., Calvaresi M., Cardellicchio C. The Effect of the Fluorine Substitution on the Enantioselective Oxidation of Sulfides with Chiral Titanium Catalysts: A Combined Computational and Experimental Investigation // *Chem. Cat. Chem.* – 2013. – V. 5. – I. 1. – P. 210-219.
60. Benson S.C., Snyder J.K. Optically pure chiral sulfoxides using ephedrine as a chiral auxiliary // *Tetrahedron Lett.* – 1991. – V. 32. – I. 42. – P. 5885-5888.
61. Naruta Y., Tani F., Maruyama K. Catalytic and asymmetric oxidation of sulphides with iron complexes of chiral 'twin coronet' porphyrins // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1990. – I. 19. – P. 1378-1380.
62. Ratz A.M., Weigel L.O. S<sub>N</sub>Ar Reactions of 2-haloarylsulfoxides with alkoxides provide a novel synthesis of thiotomoxetine // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – V. 40. – I. 12. – P. 2239-2242.
63. Pat. 4349568 A US. Sulfur-substituted diphenyl ethers having antiviral activity / Markley L.D., Tong Y.C., Wood S.G. – 14.09.1982.
64. Pat. 2003106411 A1 WO. 24-sulfoximine vitamin d3 compounds / Kahraman M., Posner G.H., Saha U. – 24.12.2003.
65. Terrier F., Magnier E., Kizilian E., Wakselman C., Buncel E. Superacidifiers: Assessing the Activation and the Mode of Charge Transmission of the Extraordinary Electron-Withdrawing SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> and S(O)(NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)CF<sub>3</sub> Substituents in Carbanion Stabilization // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – I. 15. – P. 5563-5571.
66. Macé Y., Urban C., Pradet C., Marrot J., Blazejewski J.-C., Magnier E. Sulfilimines and Sulfoximines by Reaction of Nitriles with Perfluoroalkyl Sulfoxides // *Eur. J. Org. Chem.* – 2009. – V. 2009. – I. 19. – P. 3150-3153.

67. Urban C., Macé Y., Cadoret F., Blazejewski J.C., Magnier E. Divergent preparation of fluoroalkylated sulfilimine and sulfilimino iminium salts // *Adv. Synth. Catal.* – 2010. – V. 352. – I. 16. – P. 2805-2814.
68. Prakash G.K.S., Ledneczki I., Chacko S., Olah G.A. Direct Electrophilic Monofluoromethylation // *Org. Lett.* – 2008. – V. 10. – I. 4. – P. 557-560.
69. Eberhart A.J., Procter D.J. Nucleophilic ortho -Propargylation of Aryl Sulfoxides: An Interrupted Pummerer/Allenyl Thio-Claisen Rearrangement Sequence // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – I. 14. – P. 4008-4011.
70. Реутов, О. А. Органическая химия. В 4-х частях. Ч. 1: Учеб. для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности «Химия» / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2005. – 566 с., ил. (Классический университетский учебник).
71. Jia T., Bellomo A., Baina K. E, Dreher S.D., Walsh P.J. Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Methyl Sulfoxides with Aryl Halides // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. I. 10. – P. 3740-3743.
72. Iwema Bakker W.I., Wong P.L., Snieckus V., Warrington J.M., Barriault L. Lithium Diisopropylamide // *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis.* - Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. – I. 8.
73. Symons E.A., Clermont M.J. Hydrogen isotope exchange between fluoroform (CF<sub>3</sub>H) and water. 1. Catalysis by hydroxide ion // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103. – I. 11. – P. 3127-3130.
74. Fraser R.R., Mansour T.S., Savard S. Acidity measurements on pyridines in tetrahydrofuran using lithiated silylamines // *J. Org. Chem.* – 1985. – V. 50. – I. 17. – P. 3232-3234.
75. Reutrakul V., Rukachaisirikul V. Fluoromethyl phenyl sulfoxide: Highly convenient syntheses of vinyl fluorides and fluoromethylketones // *Tetrahedron Lett.* – 1983. – V. 24. – I. 7. – P. 725-728.
76. Barret R., Pautet F., Bordat P., Tinland B., Daudon M. Oxidation of sulfides by iodylarenes in the presence of vanadyl acetylacetonate as a catalyst // *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* – 1989. – V. 45. – I. 1-2. – P. 31-33.
77. Xie N., Binstead R.A., Block E., Chandler W.D., Lee D.G., Meyer T.J., Thiruvazhi M. Reduction of permanganate by thioanisole: Lewis acid catalysis // *J. Org. Chem.* – 2000. – V. 65. – I. 4. – P. 1008-1015.
78. Ding F., Jiang Y., Gan S., Bao R.L.Y., Lin K., Shi L. B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Catalyzed Deoxygenation of Sulfoxides and Amine N-Oxides with Hydrosilanes // *Eur. J. Org. Chem.* – 2017. – V. 2017. – I. 24. – P. 3427-3430.

79. Zhang J., Gao X., Zhang C., Zhang C., Luan J., Zhao D. Mild and efficient deoxygenation of sulfoxides to sulfides using HfCf<sub>4</sub>/KBH<sub>4</sub> system // *Synth. Commun.* – 2010. – V. 40. – I. 12. – P. 1794-1801.
80. Wu S., Lei X., Fan E., Sun Z. Thermolysis-Induced Two- or Multicomponent Tandem Reactions Involving Isocyanides and Sulfenic-Acid-Generating Sulfoxides: Access to Diverse Sulfur-Containing Functional Scaffolds // *Org. Lett.* - 2018. – V. 20 – I. 3. – P. 522-525.
81. Scheper M.A., Nikitakis N.G., Chaisuparat R., Montaner S., Sauk J.J. Sulindac Induces Apoptosis and Inhibits Tumor Growth In Vivo in Head and Neck Squamous Cell Carcinoma // *Neoplasia.* – 2007. – V. 9. – I. 3. – P. 192-199.
82. Richardson P., Hawkey C.J., Stack W.A. Proton Pump Inhibitors // *Drugs.* – 1998. – V. 56. – I. 3. – P. 307-335.
83. Pat. 2016145032 A1 WO. Compositions for use in treating pulmonary arterial hypertension / Josey, J.A., Wallace, E.M., Du, X., Goggin, B. – 15.09.2016.
84. Rodrigues, C.R., Veloso, M.P., Verli, H., Fraga, C.A.M., Miranda, A.L.P., Barreiro, E.J. Selective PGHS-2 Inhibitors: A rational approach for treatment of the immfamation // *Current Med. Chem.* – 2002. – V. 9. – P. 849-867.
85. Pat. 1679313 A2 EP. Heteropolycyclic compounds and their use as metabotropic glutamate receptor antagonists / Van Wagenen, B.C., Stormann, T.M., Moe, S.T., Sheehan, S.T., Mcleod, D.A., Smith, D.L., Isaac, M.B., Slassi, A. – 12.07.2006.
86. Pat. 20120021902 A1 US. (4-trifluoromethyl-3-thiobenzoyl)cyclohexanediones and use thereof as herbicides / Ahrens, H., Van Almsick, A., Gatzweiler, E., Feucht, D., Haeuser-Hahn, I., Lehr, S., Rosinger, C.H. – 26.01.2012.
87. Карякин, Ю.В., Ангелов, И.И. Чистые химические вещества. – М., Химия, 1974. – 408 с.
88. Кошечев, Б.В., Максимов, А.М., Платонов, В.Е. Всероссийская научная конференция с международным участием "Современные проблемы органической химии", (Новосибирск, 5-9 июня 2017 г.): материалы / Новосибирский институт органической химии, 2017. С. 88.
89. Brooke, G.M. The preparation and properties of polyfluoro aromatic and heteroaromatic compounds // *J. Fluor. Chem.* – 1997. – V. 86. – P. 1-76
90. Кошечев, Б.В., Максимов, А.М., Платонов, В.Е., Шелковников, В.В. Взаимодействие дифторметил(пентафторфенил)сульфоксида с нуклеофилами // *Журн. орг. хим.* – 2017. – Т. 53. – Вып. 7. – С. 1001-1005. [Koshcheev, B.V., Maksimov, A.M., Platonov, V.E., Shelkovnikov V.V. Reaction of difluoromethyl pentafluorophenyl sulfoxide with nucleophiles. *Russ. J. Org. Chem.* – 2017. – V. 53. – I. 7. – P. 1012-1016. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070428017070089>]

91. Лыткина, М.А., Елисеенков Е.В., Боярский, В.П., Петров, А.А. Дифторметансульфинат натрия как дифторметилирующий агент для протонированных гетероциклических оснований // Журн. орг. хим. – 2017. – Т. 53 – №. 4 – С. 533-540
92. Синяков, В.Р., Зонов, Я.В., Карпов, В.М., Береговая, И.В., Платонов В.Е. Взаимодействие перфторбензоциклоалкенов с цианоуксусным эфиром и метиллитием и некоторые превращения образующихся соединений // Журн. орг. хим. – 2013. – Т. 49. – №. 7. – С. 1026-1034.
93. **Кошечев, Б.В., Максимов, А.М., Платонов, В.Е. Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней», (Красновидово, 17-20 января 2020 г.): материалы / Московский государственный университет, 2020. С. 61.**
94. Nudelman, S.N., Palleros, D. Reactions of Nitroanisoles. Part 2. Reactions of 2,4- and 2,6-Dinitroanisole with Piperidines in Benzene // J. Chem. Soc., Perkin 2. – 1981. – I. 7. – P. 995-999
95. Kale B., Shinde A., Sonar S., Shingate B., Kumar S., Ghosh S., Venugopal S., Shingare M. 1-Decanethiol, a new reagent for the odorless deprotection of aryl methyl ethers // Tetrahedron Lett. – 2010. – V. 51. – P. 3075-3078
96. **Koshcheev, B.V., Bredikhin, R.A., Maksimov, A.M., Platonov, V.E., Andreev, R.V., Reactions of 4-substituted-1-[(difluoromethyl)sulfinyl]polyfluorobenzenes with phenolate anion. Arkivoc. – 2020. – I. 6. DOI: <https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p011.262>**
97. Schmidt, M.W., Baldrige, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jenson J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su S.J., Windus, T.L., Dupuis, M., Montgomery, J. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14. – P. 1347-1363
98. Banks, R.E., Jondi, W., Tipping, A.E. S<sub>N</sub>Ar displacement of fluorine from pentafluoropyridine by sodium oximates: unprecedented substitution patterns // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1989. – P. 1268-1269
99. Виноградов, А.С., Платонов, В.Е. Синтез перфтордиарилов действием перфторарилцинкорганических соединений на перфторарены // Журн. орг. хим. – 2015. – В. 51. – № 10. – С. 1419-1425
100. Chisari, A., Maccarone, E., Parisi, G., Perrini, G. Sulphinyl, sulphonyl, and sulphonium groups as leaving groups in aromatic nucleophilic substitutions // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1982. – I. 8. – P. 957-959
101. Chen, Q.-Y., Chen, M.-F. Perfluoro- and polyfluoro-sulphonic acids. Part 22. Polyfluorophenyl pentafluorobenzenesulphonates and their electron transfer reaction with sodium iodide // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1991. – I. 7. – P. 1071-1075.

102. Belf, L.J., Buxton, M.W., Fuller, G. Reactions of polyfluoroaryl bromides with cuprous salts in dimethylformamide // *J. Chem. Soc. (Resumed)* – 1965. – P. 3372-3379.
103. Общая органическая химия. Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. Т.5 Соединения фосфора и серы. Под ред. И.О. Сазерленда и Д.Н. Джонса. – Пер. с англ. Под ред. Н.К. Кочеткова и Э.И. Нифантьева. – М.: Химия, 1983. – 720 с., ил.
104. Barbour, A.K., Buxton, M.W., Coe, P.L., Stephens, R., Tatlow, J.C. Aromatic Polyfluorocompounds. Part VIII. Pentafluorobenzaldehyde and Related Pentafluorophenyl Ketones and Carboxylic Acids // *J. Chem. Soc. (Resumed)*. – 1961. – P. 808-817.
105. Pažitny, A., Solčán, T., Vègh, D. Pentafluorobenzaldehyde and its utilizing in organic synthesis // *J. Fluor. Chem.* – 2009. – V. 130. – P. 267-294.
106. Geri, J.B., Aguilera E.Y., Szymczak, N.K. Difluoromethane as a precursor to difluoromethyl borates // *Chem. Comm.* – 2019. – V. 55. – P. 5119-5122.
107. Реутов, О.А., Бутин, К.П., Белецкая, И.П. Равновесная кислотность СН-связей в органических соединениях // *Успехи химии* – 1974. – Т. 43. – В. 1. – С. 3-63.
108. Sheppard, W.A., Foster, S.S. PENTAFLUOROPHENYLSULFUR(IV) DERIVATIVES // *J. Fluor. Chem.* – 1972. – V. 2 – P. 53-62.
109. **Koshcheev, B.V., Bredikhin, R.A., Maksimov, A.M., Platonov, V.E., Shelkovnikov, V.V. Transformations of perfluorotoluene by the action of 2-mercaptoethanol // *Arkivoc* – 2020. – I. 5. – P. 89-95. DOI: <https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p010.747>**
110. Cho, M.J., Choi, D.H., Sullivan, P.A., Andrew J.P. Akelaitis, A.J.P., Dalton, L.R. Recent progress in second-order nonlinear optical polymers and dendrimers // *Progress in Polym. Sci.* – 2008. – V. 33. – P. 1013-1058.
111. Fielding, H.C., Shirley, I.M. Synthesis and reactions of 4-sulpho-2,3,5,6,-tetrafluorobenzoic acid // *J. Fluor. Chem.* – 1992. – V. 59. – P. 15-31.
112. Nashy, H.A.E., Megahed, M.G., Abd El-Ghaffar, M.A. Preparation of Fat-Liquor Based on Jojoba Oil Under Phase Transfer Catalysis // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 2011. – V. 88. – I. 8. – P. 1239-1246.
113. Wall, L.A., Pummer, W.J., Fearn, J.E., Antonucci, J.M. Reactions of Polyfluorobenzenes With Nucleophilic Reagents // *J. Res. NBS Section A: Phys. and Chem.* – 1963. – V. 67A. – №. 5. – P. 481-504.
114. Гордон, А., Форд, Р. Спутник химика. Пер с англ. Розенберг, Е.Л., Коппель, С.И. – М., Мир, 1976. – 541 с.

115. Facundo, A.A., Arevalo, A., Fundora-Galano, G., Flores-Alamo, M., Orgaz, E., Garcia, J.J. Hydrodefluorination of functionalized fluoroaromatics with triethylphosphine: a theoretical and experimental study // *New J. Chem.* – 2019. – V. 43. – P. 6897-6908.
116. Sun, L., Rong, M., Kong, D., Bai, Z., Yuan, Y., Weng, Z. Synthesis of polyfluorinated aryl ethers via ligand-free palladiumcatalyzed C–F activation of pentafluorobenzene // *J. Fluor. Chem.* – 2013. – V. 150 – P. 117-123.
117. Фурин, Г.Г., Якобсон, Г.Г. Ароматические фторпроизводные. LXXVI. Протонирование полифторароматических производных двухвалентной серы и некоторых других соединений. *Изв. СО РАН.* – 1977. – Вып. 1. – С. 109-118.
118. Brooke, G.M., Quasem, M.A. Partially fluorinated heterocyclic compounds. Part II. The preparation of 4,5,6,7-tetrafluorobenzo[b]thiophen by a new cyclisation reaction // *J. Chem. Soc. C.* – 1967. – P. 865-869.
119. Gierczyk, B., Wojciechowski, G., Brzezinski, B., Grech, E., & Schroeder, G. Study of the decarboxylation mechanism of fluorobenzoic acids by strong N-bases. // *J. Phys. Org. Chem.* – 2001. – V. 14. – I. 10. – P. 691-696.
120. Власов, В.М., Захарова О.В. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и относительная термодинамическая стабильность мезомерных карбанионов, генерируемых из производных полифторфенилмалоновых кислот // *Журн. орг. хим.* – 1975. – Т. 9. – №. 4. – С. 785-793.

## Приложение 1. Исследование влияния некоторых

### дифторметилполифторарилсульфоксидов на антиаритмическую активность

**Материалы и методы.** Определение биологической активности исследуемых веществ проводились по просьбе соискателя Кощева Б.В. сотрудниками Лаборатории фармакологических исследований НИОХ СО РАН, за что автор выражает благодарность, на нормотензивных, наркотизированных тиопенталом натрия (в дозе 30 мг/кг внутривенно), половозрелых крысах самцах массой 190-220 г. Животные были получены из вивария ФИЦ Института цитологии и генетики СО РАН, все манипуляции с ними проводили в соответствии с правилами и принципами гуманного обращения с животными. Опыты проводились в одно и то же время с 9<sup>00</sup> до 12<sup>00</sup>.

Для выполнения исследований животных разделяли на группы по 10 особей в каждой. Аритмия вызывалась путем однократного введения в бедренную вену 10% раствора CaCl<sub>2</sub> в дозе 250 мг/кг кг или адреналина гидрохлорида (АГ) в дозе 0.3 мг/кг. Данные дозы являются летальными для крыс в 100% случаях. Запись ЭКГ производилась в течение 10 мин. ЭКГ регистрировали во втором стандартном отведении на приборе фирмы «LabLinc V» model v75-11. Оценивали длительность интервалов RR, PQ, QRS, QT, зубца P; амплитуду зубцов P, T, R.

Определение параметров артериального давления проводили в остром эксперименте путем введения канюли в сонную артерию. Регистрация показателей вели с помощью прибора фирмы «Coulbourn instruments» (США).

Исследуемые соединения вводили внутривенно в дозах 5 мг/кг, 0,5 мг/кг и 0,05 мг/кг. Обработку данных вели с помощью программы “Statistica 6.0”, усредняя основные показатели систолического артериального давления. В качестве отклонения от среднего значения использовали среднюю статистическую ошибку, в качестве критерия достоверности был взят t-критерий Стьюдента.

**Результаты:** Исследованные агенты не оказали влияние на сердечные сокращения и артериальное давление, а также не показали активности на хлоридкальциевой аритмии и адреналовой аритмии в дозах 5 мг/кг, 0.5 мг/кг и 0.05 мг/кг.

**Заключение:** исследуемые агенты не проявляют антиаритмической активности и не влияют на сердечно-сосудистую систему животных.

Приложение 2 – список используемой в тексте нумерации химических соединений

