

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ НОВОСИБИРСКИЙ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.Н. ВОРОЖЦОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

**НИКУЛЬШИН
ПАВЕЛ ВИКТОРОВИЧ**

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ С ХЛОРОМ, БРОМОМ И ИХ
ИСТОЧНИКАМИ**

(02.00.03 – Органическая химия)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор В.Е. Платонов

Новосибирск – 2016 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.	5
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ВВЕДЕНИЯ АТОМОВ ХЛОРА И БРОМА В ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКОЕ КОЛЬЦО (обзор литературы).	9
1.1. Замещение атомов водорода в ароматическом кольце фторсодержащих бензолов и пиридинов на атомы хлора и брома	9
1.1.1. Хлорирование и бромирование фторбензола и фторпиридинов	9
1.1.2. Введение атомов хлора и брома в дифторбензолы и дифторпиридины	14
1.1.3. Хлорирование и бромирование трифторбензолов и трифторпиридинов	16
1.1.4. Бромирование тетрафторбензолов	19
1.1.5. Синтез пентафторхлорбензола и бромпентафторбензола из пентафторбензола	22
1.2. Замена функциональных групп во фторсодержащих бензолах и пиридинах на атомы хлора и брома	26
1.2.1. Использование солей диазония фтораренов для введения атомов хлора и брома в ароматическое кольцо	26
1.2.2. Замена гидразино-группы в полифтораренах на атомы хлора и брома	29

1.2.3.	Использование других функциональных производных фторсодержащих бензолов и пиридинов для введения атомов хлора и брома	31
1.2.4.	Замена атомов брома и йода на хлор, а также атомов йода на бром в полифторгалогенаренах	36
1.2.5.	Замена атомов хлора на бром или атомов фтора на хлор и бром в полифторгалогенбензолах и - пиридинах	38
1.2.6.	Реакции перхлор- и пербромаренов с KF	44
<hr/> ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОР- И БРОМПОЛИФТОРАРЕНОВ ИЗ ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ С ХЛОРОМ, БРОМОМ И ИХ ИСТОЧНИКАМИ (общая часть)		46
2.1.	Получение хлор- и бромполифтораренов из полифтораренов из полифторарентиолов при нагревании их с источниками хлора или брома в ампулах	48
2.2.	Реакции сопирилиза полифторарентиолов в проточной системе с Cl ₂ или Br ₂	64
2.2.1	Синтез монохлор- и - бромполифтораренов	64
2.2.2.	О механизме реакции сопирилиза полифторарентиолов с хлором или бромом	71
2.2.3.	Синтез дихлор-, бромхлор- и дибромсодержащих полифторароматических соединений	74
2.2.4.	Синтез 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-дихлорбензола	77
2.2.5.	Синтез 1,2,4-трифтортрихлорбензола	82

ГЛАВА 3. РЕАКЦИИ 1,2,4-ТРИФТОРТРИХЛОРБЕНЗОЛА С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ (общая часть)	85
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	92
4.1. Физико-химические методы анализа.	92
4.2. Характеристика использованных реагентов и растворителей	93
4.3. Синтез исходных соединений	94
4.3.1. Синтез полифторированных 1,4-бензодиоксанов	94
4.3.2. Хлорирование смеси тетрафторфталевой кислоты и ангидрида тетрафторфталевой кислоты PCl_5 .	94
4.3.3. Синтез 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-дихлорбензола	95
4.4. Синтез хлорполифтораренов из полифторарентиолов и PCl_5 .	106
4.5. Синтез бромполифтораренов из полифторарентиолов и Br_2 .	111
4.6. Сопиролиз полифторарентиолов с хлором, его источниками ($SOCl_2$, SO_2Cl_2) и бромом	117
4.8. Реакции 1,2,4-трифтортрихлорбензола с нуклеофильными реагентами	125
ВЫВОДЫ	133
ЛИТЕРАТУРА	135
УКАЗАТЕЛЬ ТАБЛИЦ	150

Список сокращений

Ar – арил

Cat - катализатор

M - металл

h ν – ультрафиолетовое облучение

T - температура

Nu - нуклеофил

Hal – галоген

Me – метил

Me₃Si – триметилсилил

DMFA – *N,N*-диметилформаид

DMSO- диметилсульфоксид

GMFTA – гексаметилфосфотриамид

TMED – *N,N,N',N'*- тетраметилэтилендиамин

LiDA – литий диизопропиламид

n-BuLi - *n*-бутиллитий

DAICO - 1.4-дiazобикакло[2.2.2]октан

ВВЕДЕНИЕ

Химия полифторароматических соединений в настоящее время является важной областью химии аренов, позволяя в более широком и глубоком плане осуществлять решения ряда фундаментальных проблем этой области. Интенсивное развитие химии полифторароматических соединений в последние 50 лет позволило осуществить поиск областей практического использования полифтораренов, включающих медицину, сельское хозяйство, создания полимеров, жидких кристаллов, полупроводниковых материалов, дендримеров. Осуществление исследований в этих направлениях проводятся с использованием в качестве важных базовых соединений – хлор- и бромполифтораренов. Кроме того хлор- и бромсодержащие полифторарены являются ключевыми продуктами для получения широкого круга полифторароматических соединений с различными функциональными группами [1].

Ряд хлор- и бромполифтораренов могут быть получены с помощью реакций неполной замены атомов хлора и брома в перхлораренах и гексабромабензоле под действием фторида калия. Другой метод получения хлор- и бромполифтораренов заключается в электрофильном замещении атомов водорода в полифторарене на хлор и бром. В этом случае увеличение числа атомов фтора в ароматическом кольце приводит к тому, что реакция введения атомов хлора и брома протекает в довольно жестких условиях и не всегда приводит к нужному результату. Другой путь синтеза заключается в замене различных функциональных групп, среди которых наибольшее распространение нашло использование аминогруппы, на атомы хлора и брома. Однако, последние два метода ограничены синтесами простейших хлор- и бромпроизводных полифтораренов, а также доступностью исходных соединений. В этой связи нам казалось целесообразным разработать метод получения хлор- и бромполифтораренов, основанный на замене выбранной нами легко вводимой в полифторарены с помощью реакции нуклеофильного

замещения функциональной группировки на атомы хлора и брома. В качестве таковой нами была выбрана тиольная группа, которая за счет высокой нуклеофильности тиолят-иона легко и селективно вводится в полифторароматические соединения. Учитывая то, что связи C-Cl, C-Br более прочные, чем связь C-S, можно было полагать, что замена тиольной группы на атомы хлора и брома могла бы реализоваться. Это соображение согласуется с крайне ограниченным числом примеров такого превращения, приведенных в литературе. В этой связи, представлялось целесообразным исследовать термические реакции полифторарентиолов с хлором и бромом, а также их источниками для оценки их синтетического потенциала.

Целью данного исследования является разработка метода термической замены тиольной группы в полифторарентиолах на атомы хлора или брома.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, общей и экспериментальной частей, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 143 ссылки.

В главе литературного обзора рассмотрены основные методы введения атомов хлора и брома в фтор- и полифторароматическое кольцо.

В общей части рассмотрены результаты исследования реакций замены тиольной группы в полифторарентиолах на атомы хлора и брома. Показано, что процесс замены тиольной группы в полифторарентиолах на атом хлора или брома протекает с высокой селективностью и чистотой получаемых продуктов. Предложено два пути замены тиольной группы на атом хлора и брома. Один из них заключается в сопиrolизе полифторарентиолов с Cl₂, SOCl₂, SO₂Cl₂ или Br₂ в проточном реакторе при 400-500°C. Таким способом были получены разнообразные хлор- и бромполифторарены в ряду бензола, пиридина, индана и дифенила, при этом замена атома водорода, а также трифторметильной группы в ароматическом кольце на атомы хлора или брома не наблюдалась.

Другой путь заключается в нагревании полифторарентилов в ампуле с PCl_5 , SOCl_2 , PBr_5 или Br_2 при $185\text{-}240^\circ\text{C}$. Возможность варьировать время и температуру реакций позволила получать этим путём соединения, содержащие в своей структуре одновременно атомы хлора и брома, например, 1-бром-2,3,5,6-тетрафтор-4-хлорбензол с высоким выходом и чистотой.

Данные методы могут быть применены для синтеза не только монохлор- и монобромполифтораренов, но и дихлор- и дибромполифтораренов, а также труднодоступного 1,2,4-трифтортрихлорбензола, используя для получения последнего в качестве исходного сырья доступную техническую смесь тетрафтордихлорбензолов.

В рамках данной работы был разработан метод синтеза труднодоступного 3,4,5,6-тетрафтор-1,2-дихлорбензола, заключающийся в хлорировании смеси дихлорангидрида 3,4,5,6-тетрафторфталево́й кислоты и 3,3-дихлор-4,5,6,7-тетрафторфталида при $540\text{-}550^\circ\text{C}$.

Разработка в настоящем исследовании нового метода получения 1,2,4-трифтортрихлорбензола открыла возможность изучения его реакций с различными нуклеофильными реагентами, такими как KSH , KOH , $\text{NaOCH}(\text{CH}_3)_2$, NH_3 (ж) и $\text{CH}_2(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$. Показано, что в этих реакциях преимущественно образуется изомер, содержащий атомы хлора в *орто*- и *пара*-положениях относительно заместителя. Наиболее селективно реакция протекает с KSH и $\text{CH}_2(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$ (согласно данным ЯМР ^{19}F образование изомеров составило не более 2.5%).

Все физико-химические, спектральные и аналитические исследования соединений, синтезированных в данной работе выполнены в Химическом сервисном центре СО РАН. Автор благодарит сотрудников лаборатории физических методов исследования за запись многочисленных спектров ЯМР, О.И. Сальникову за проведение анализов реакционных смесей методом ГХ-МС, О.Б. Стаценко за выполнение анализов методом масс-спектрометрии

высокого разрешения. Автор благодарит сотрудников лаборатории микроанализа за выполнение элементного анализа полученных соединений. Автор выражает благодарность всем сотрудникам Лаборатории галоидных соединений за ценные замечания, полезные советы, а также за атмосферу дружбы и сотрудничества. Особую благодарность автор выражает к.х.н. А.М. Максимову за обучение особенностям техники органического синтеза и неоценимую научную и моральную поддержку при выполнении данной работы.

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ВВЕДЕНИЯ АТОМОВ ХЛОРА И БРОМА В ФТОР- И ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКОЕ КОЛЬЦО (обзор литературы)

Классическим способом введения хлора или брома в ароматическое бензольное кольцо являются реакции электрофильного замещения атома водорода на галоген. Это прямой путь галогенирования аренов. В случае пиридинов значительное распространение получила замена атома водорода на галоген через литийорганические соединения.

Другой подход заключается в замене различных функциональных групп, находящихся в ароматическом кольце, на галоген; такие методы можно назвать косвенными.

В литературном обзоре рассмотрены реакции введения атомов хлора и брома во фторсодержащие бензолы и пиридины, включающие потенциал данных методов. Стоит при этом отметить, что хлор- и бромполифторарены, содержащие несколько атомов фтора в ароматическом кольце (три, четыре), являются относительно труднодоступными соединениями.

1.1. Замещение атомов водорода в ароматическом кольце фторсодержащих бензолов и пиридинов на атомы хлора и брома

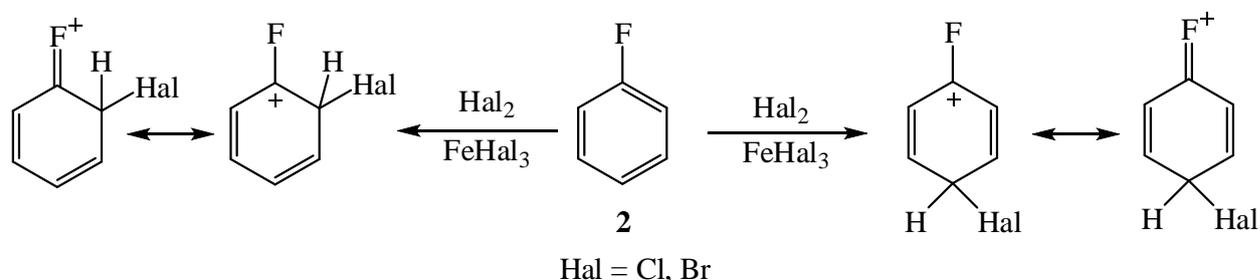
1.1.1. Хлорирование и бромирование фторбензола и фторпиридинов

Наиболее известным способом получения хлор- и бромфторбензолов является взаимодействие фторбензола с хлором и бромом или другими хлорирующими и бромирующими реагентами в присутствии кислот Льюиса.

Известно, что в реакциях электрофильного замещения фторбензол реагирует быстрее, чем хлор- или бромбензол, хотя все галогенбензолы, по сравнению с бензолом, менее активны. При нитровании фторбензола фторборатом нитрония скорость замещения по отношению к скорости замещения бензола равна 0.45 [2].

Атом фтора, как и другие галогены в электрофильных реакциях оказывает дезактивирующее действие, но является при этом *орто*- и *пара*-ориентантом [3]. При нитровании фторбензола азотной кислотой получается следующая смесь *орто*-, *мета*- и *пара*- изомеров: 12.0; 1.0; 87.0 [4].. Сравнение реакций хлорирования и бромирования соединений **1** и **2** подтверждают эти представления. Так, известно, что арен **1** вступает в реакцию с бромом при комнатной температуре [5]; с высоким выходом (83%) бромбензол получается при взаимодействии соединения **1** с водным раствором бромноватистой кислоты также при комнатной температуре [6]. В то же время бромирование арена **2** бромом проводят в присутствии катализатора (FeBr₃) и при нагревании на водяной бане. При этом получают смесь *пара*-бромфторбензола (**4**) (98.2%) и *орто*-бромфторбензола (**5**) (1.8%) с общим выходом ~77% [7], Хлорирование арена **2** в присутствии FeCl₃ происходит при 0°C, приводя к образованию смеси *пара*-хлор- (**6**) (84%) и *орто*-хлорфторбензола (**7**) (16%) [7], а в присутствии AlCl₃ условия реакции их соотношение составляет 72 : 25 [8]. В этих реакциях *мета*-замещение протекает не более чем на 1% [9]. Вхождение нитро-группы, атомов брома и хлора в *пара*- и *орто*-положения соединения **2**, в рассмотренных реакциях, может быть объяснено стабилизирующим влиянием на карбокатионный центр резонансного эффекта атома фтора ($\sigma_I = 0.52$, $\sigma_R = -0.44$) и представлено ниже с помощью предельных резонансных структур (схема 1).

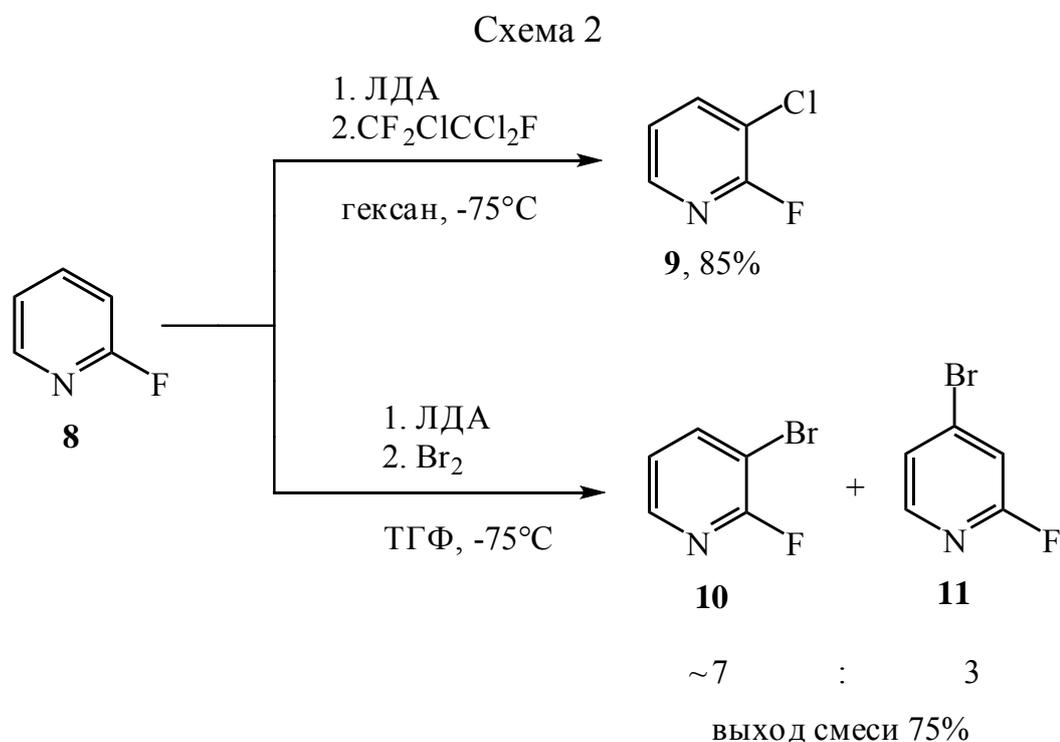
Схема 1



В случае пиридина реакции электрофильного замещения происходят в жестких условиях по сравнению с бензолом, что свидетельствует о сильной дезактивации пиридинового кольца. При этом реакции протекают

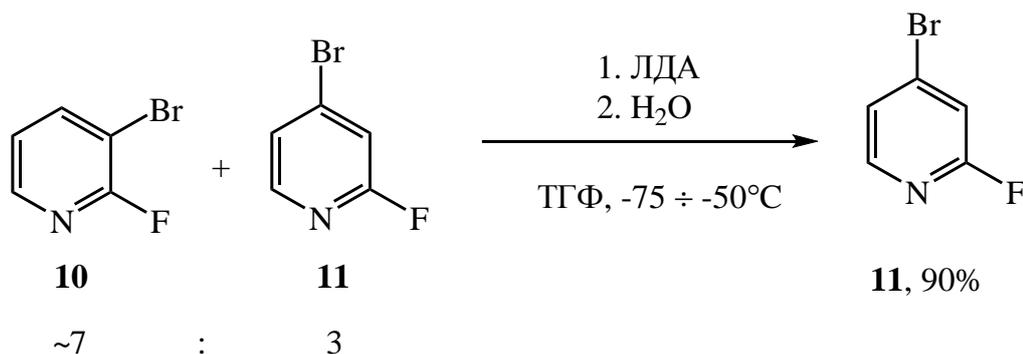
преимущественно по положению 3. Для пиридина характерны реакции ароматического нуклеофильного замещения, протекающие преимущественно в положение 2 и 4. Такая реакционная способность свидетельствует о электроннодефицитной природе пиридинового кольца, что может быть обобщено в следующем эмпирическом правиле: реакционная способность пиридина как ароматического соединения примерно соответствует реакционной способности нитробензола [10].

В этой связи в случае фторсодержащих пиридинов одним из распространенных методов введения в них атомов брома и хлора являются синтезы через литийорганические соединения. Так, описана реакция замены атома водорода на хлор в положении 3 2-фторпиридина (**8**) с использованием 1,1,2-трифтортрихлорэтана в качестве источника хлора [11] или при действии брома [12] в присутствии ЛДА. При этом, в случае бромирования соединения **8** реакция протекает неселективно с образованием смеси 3-бром- и 4-бром-2-фторпиридинов (**10** и **11**) в соотношении ~7 : 3 (схема 2).



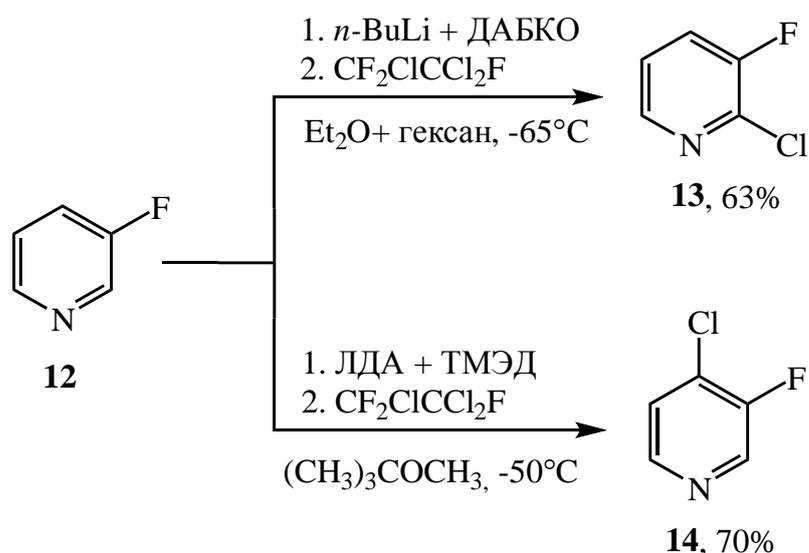
Пиридин **11** в индивидуальном виде может быть получен при медленном увеличении температуры реакции с -75 до -50°C смеси соединений **10** и **11** механизм образования **11** (схема 3). Как полагают авторы этой работы, изомеризация соединения **10** в **11** происходит с промежуточным образованием литийорганического соединения [12].

Схема 3



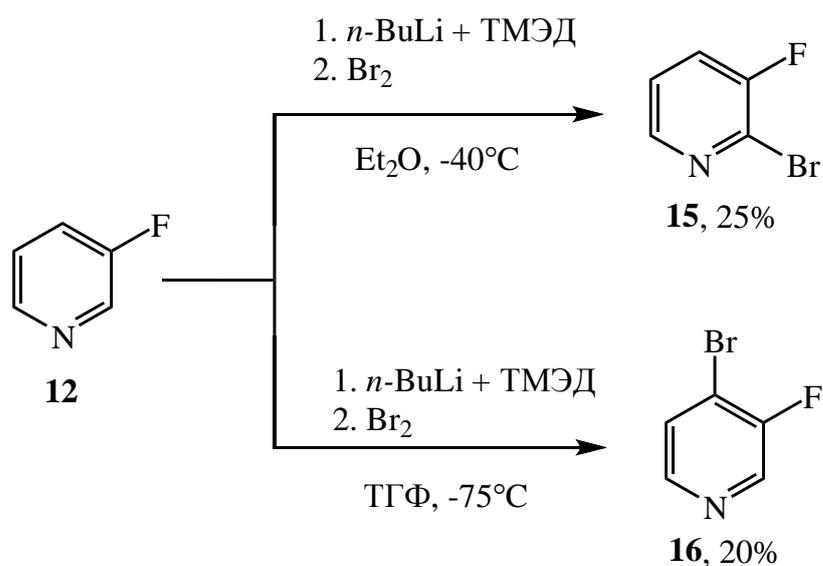
В случае 3-фторпиридина (**12**), варьируя условия реакции хлорирования с использованием 1,1,2-трифтортрихлорэтана в присутствии *n*-BuLi или ЛДА, можно получить 3-фтор-2-хлорпиридин (**13**) [13] и 3-фтор-4-хлорпиридин (**14**) [14] (схема 4).

Схема 4



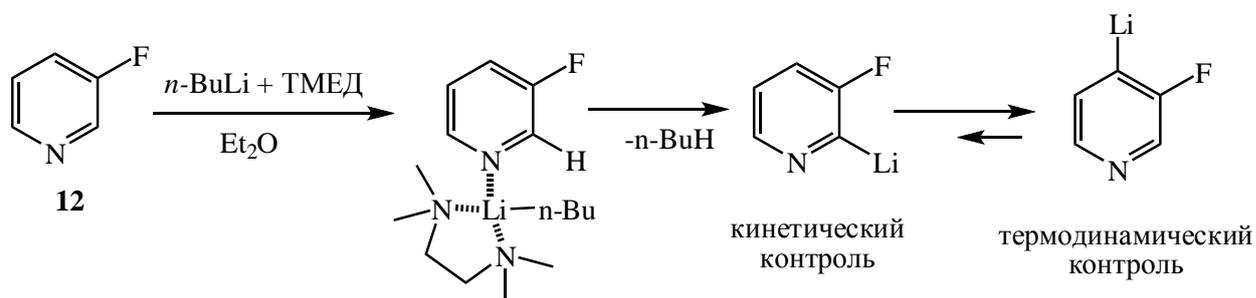
В зависимости от температуры реакции соединения **12** с *n*-BuLi в присутствии ТМЭД и последующего действия Br₂ были получены 2-бром- и 4-бром-3-фторпиридины (**15** и **16**) [15] (схема 5). Процесс происходит через промежуточное образование литийорганических соединений. При этом в ра

Схема 5



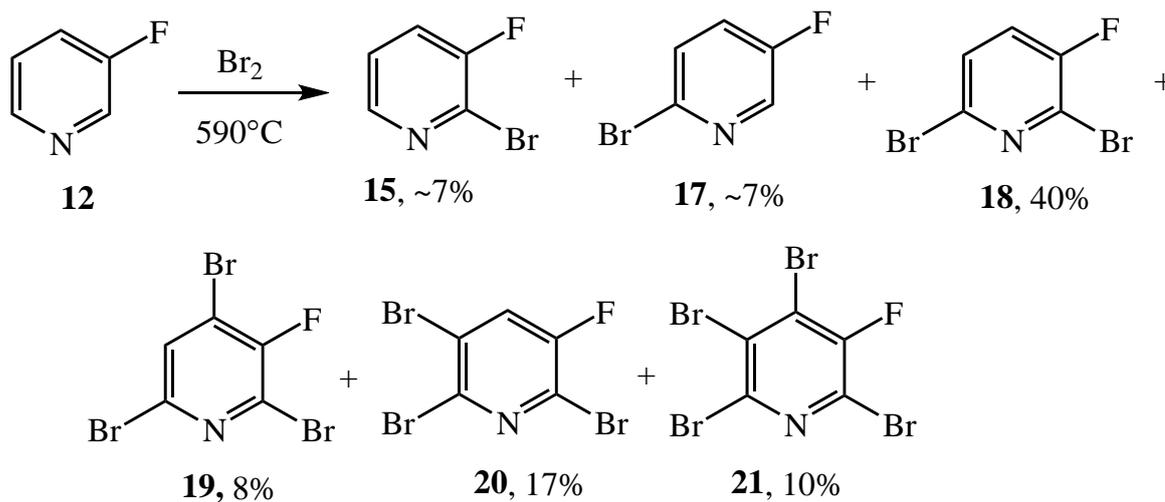
боте [15] было высказано предположение, что металлирование пиридина **12** в положение 2 определяется кинетическим контролем, а в положение 4 термодинамическим контролем (схема 6).

Схема 6



Сложно происходит пиролиз соединения **12** с бромом с образованием моно-, дибром-, трибром- и тетрабром-3-фторпиридинов [16] (схема 7).

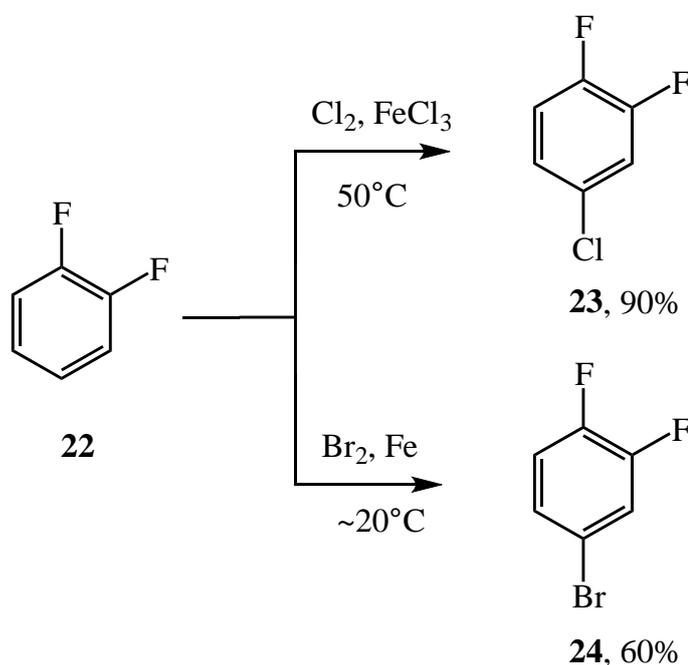
Схема 7



1.1.2. Введение атомов хлора и брома в дифторбензолы и дифторпиридины

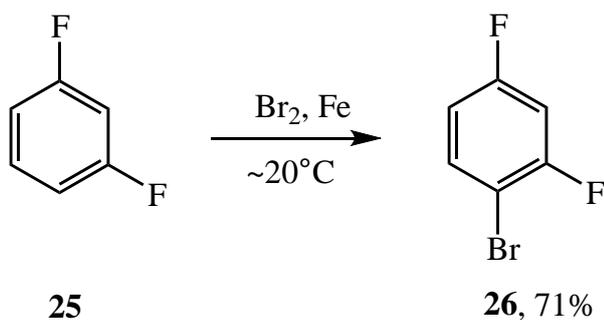
1,2-Дифторбензол (**22**) при действии на него хлора в присутствии FeCl_3 [17] или брома [18] в присутствии железа дает 1,2-дифтор-4-хлорбензол (**23**) или 4-бром-1,2-дифторбензол (**24**) (схема 8).

Схема 8



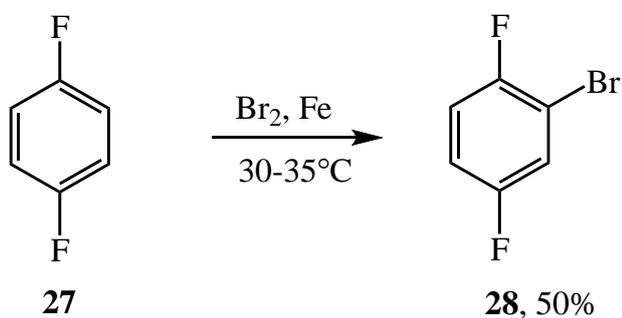
В сходных условиях довольно легко бромруется и 1,3-дифторбензол (**25**), давая 1-бром-2,4-дифторбензол (**26**) [19] (схема 9).

Схема 9



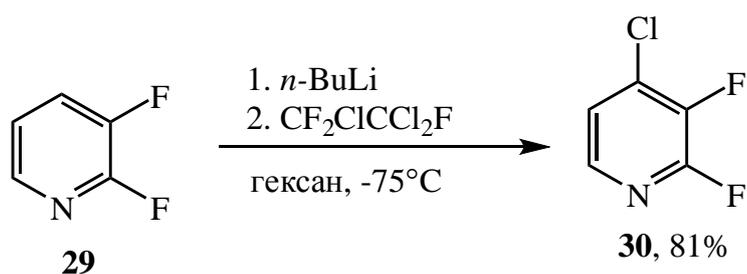
Аналогично 1,4-дифторбензол (**27**) при взаимодействии с бромом и слабым нагреванием дает 2-бром-1,4-дифторбензол (**28**) [20] (схема 10).

Схема 10



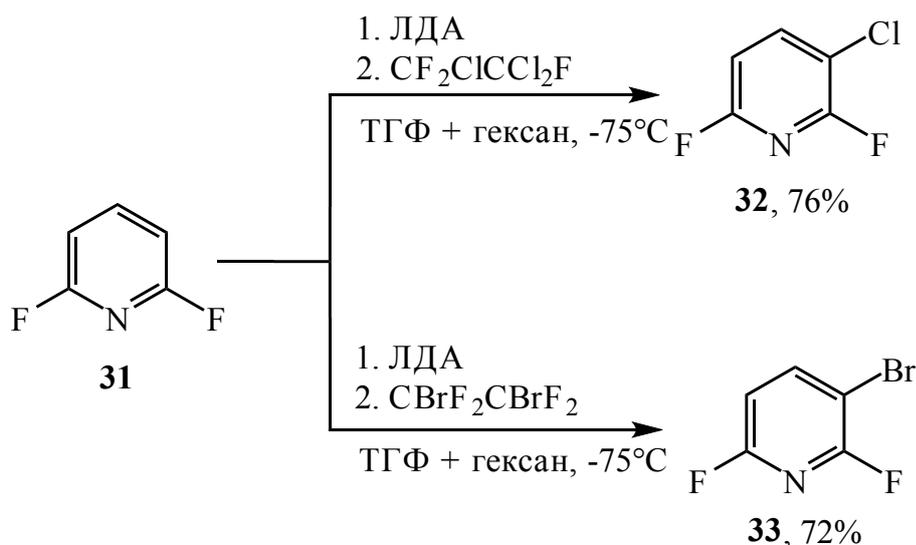
Из 2,3-дифторпиридина (**29**) под действием *n*-BuLi и 1,1,2-трифтортрихлорэтана с высоким выходом получен 2,3-дифтор-4-хлорпиридин (**30**) [11] (схема 11).

Схема 11



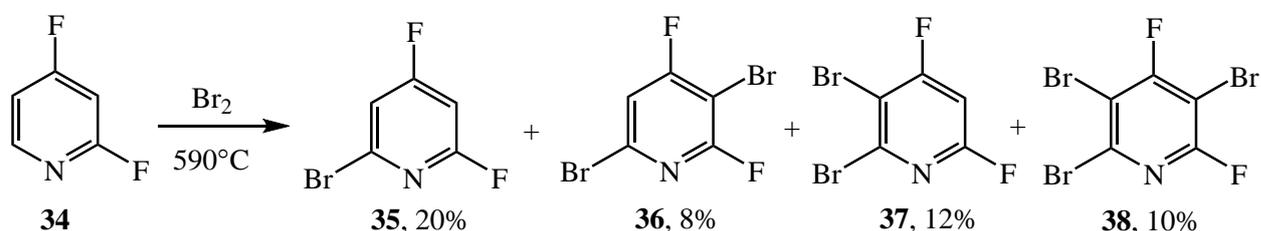
В случае изомерного 2,5-дифторпиридина (**31**) реакция металлирования протекает по 3-му положению; последующая обработка литийорганического соединения 1,1,2-трифтортрихлорэтаном или 1,2-дибромтетрафторэтаном дает соответствующие хлор- и бромпроизводные (**32** и **33**) с хорошими выходами [21] (схема 12).

Схема 12



2-Бром-4,6-дифторпиридин (**35**) образуется в реакции сопирилиза 2,4-дифторпиридина с бромом при высокой температуре[16]. При этом наряду с соединением **35**, смесь содержит дибромдифторпиридины **36** и **37**, а также трибромдифторпиридин **38** (схема 13).

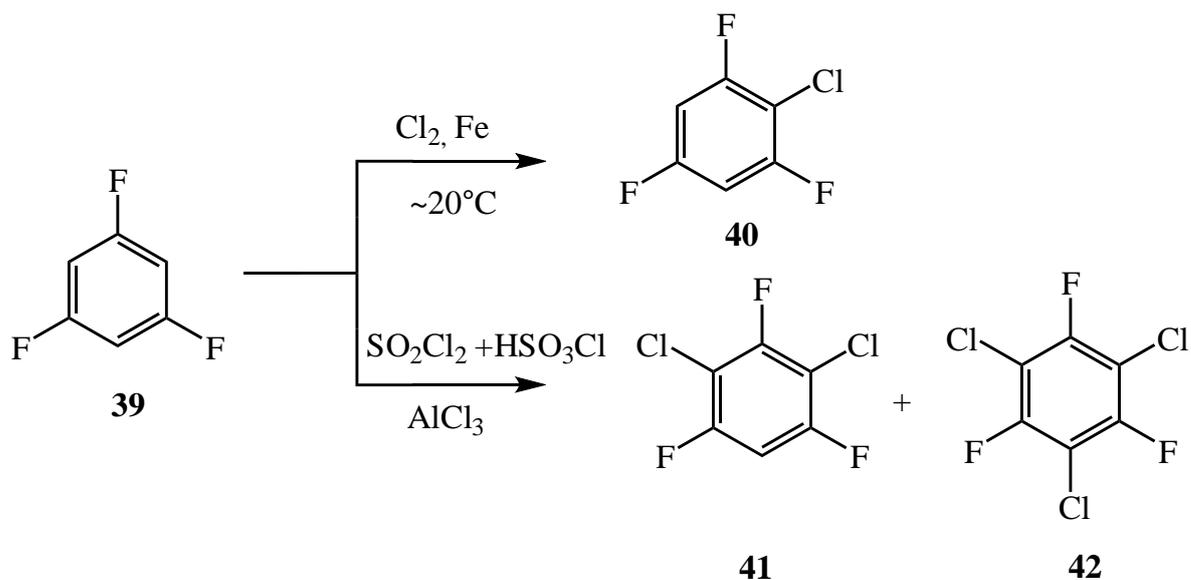
Схема 13



1.1.3. Хлорирование и бромирование трифторбензолов и трифторпиридинов

В работе [22] показано, что при хлорировании 1,3,5-трифторбензола (**39**) хлором в присутствии железа при комнатной температуре образуется 1,3,5-трифтор-4-хлорбензол (**40**) в качестве главного продукта. При действии же на соединение **39** смеси хлористого сульфурила и монохлорида серы в присутствии AlCl_3 образуются главным образом 1,3,5-трифтор-2,4-дихлорбензол (**41**) и небольшое количество 1,3,5-трифтор-2,4,6-трихлорбензол (**42**) (схема 14).

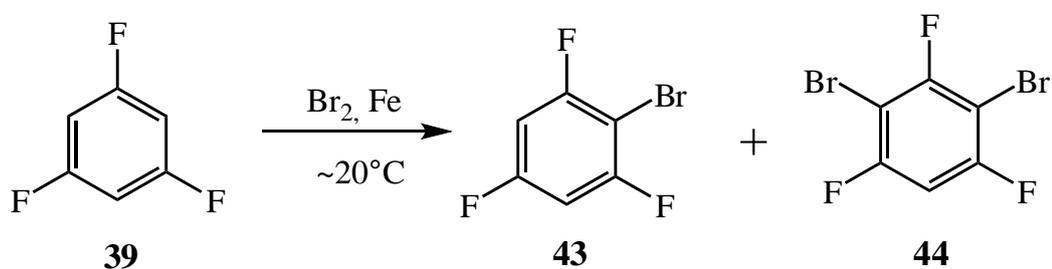
Схема 14



Соотношение соединений **41** и **42** в данной работе [22] не указано.

При бромировании арена **39** бромом в присутствии железа при комнатной температуре наблюдается образование как моно-, так и дибромпроизводного (**43** и **44**) [22] (схема 15).

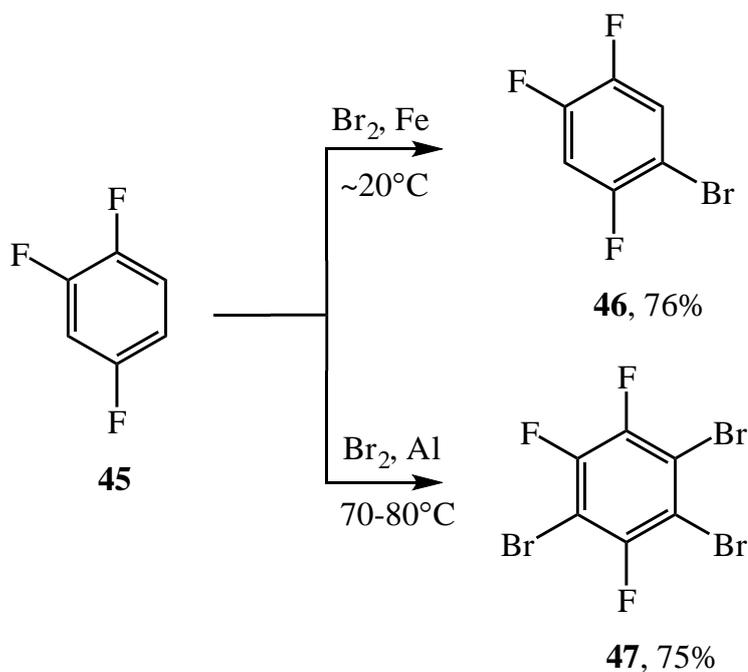
Схема 15



Соотношение этих продуктов в работе [22] также не приведено.

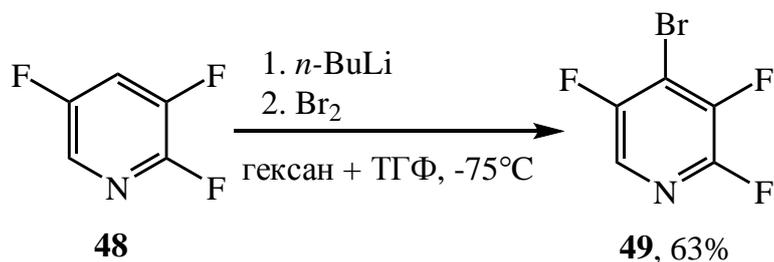
Описано бромирование 1,2,4-трифторбензола (**45**) бромом в присутствии порошка железа до 1-бром-2,4,5-трифторбензола (**46**) [23], а также его полное бромирование в присутствии порошка алюминия до 1,2,4-трибромтрифторбензола (**47**) [24] (схема 16).

Схема 16



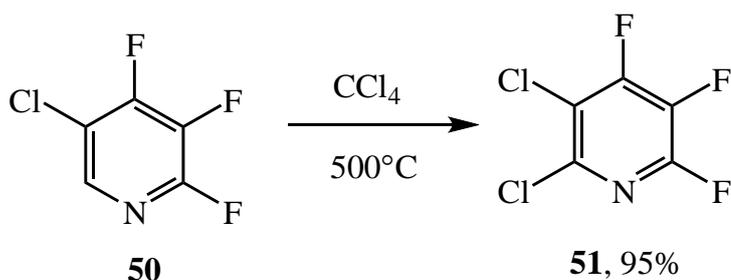
Из 2,3,5-трифторпиридина (**48**), *n*-BuLi и брома получен 4-бром-2,3,5-трифторпиридин (**49**) [11] (схема 17).

Схема 17



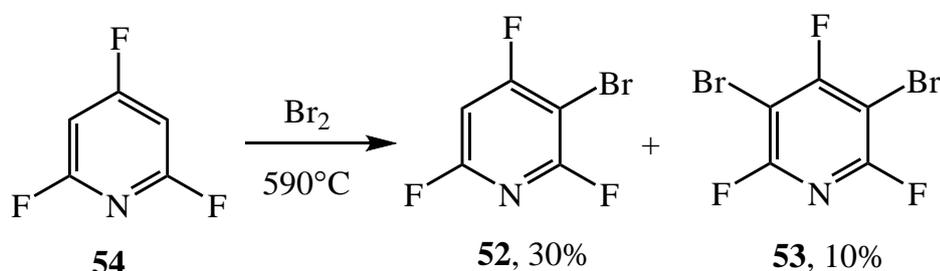
Неожиданной оказалась возможность замены атома водорода на хлор в 2,3,4-трифтор-5-хлорпиридине (**50**) при сопирилизе последнего с четыреххлористым углеродом [25], приводящего к получению с высоким выходом к 2,3,4-трифтор-5,6-дихлорпиридина (**51**) (схема 18).

Схема 18



3-Бром-2,4,6-трифторпиридин (**52**) синтезирован наряду с 3,5-дибром-2,4,6-трифторпиридином (**53**) при сопирилизе 2,4,6-трифторпиридина (**54**) с бромом при высокой температуре [16] (схема 19).

Схема 19

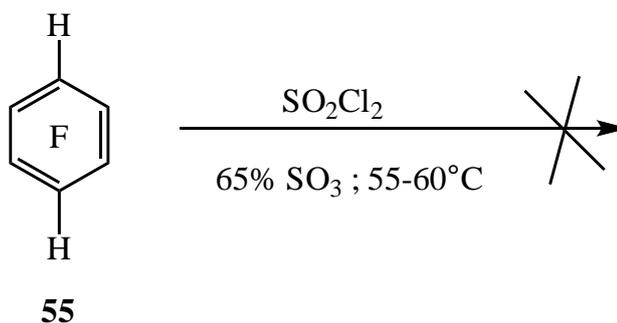


1.1.4. Бромирование тетрафторбензолов

Увеличение числа атомов фтора в бензольном кольце до четырех приводит к тому, что реакции замены атома водорода на галоген протекают, как правило, уже в довольно жестких условиях.

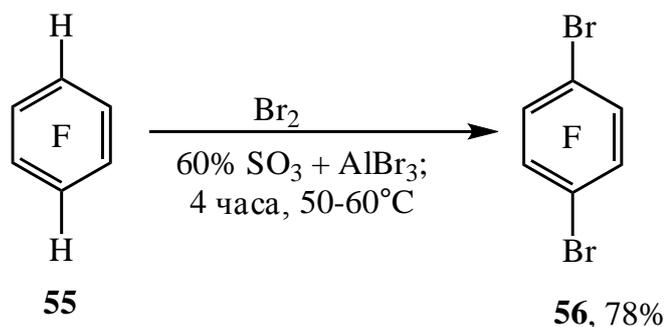
При изучении реакции хлорирования и бромирования тетрафторбензолов оказалось, что лишь бромирование этих соединений удастся осуществить. Так, в работе [26] была предпринята безуспешная попытка хлорирования 1,2,4,5-тетрафторбензола (**55**) действием SO_2Cl_2 в 65%-ном олеуме при нагревании (схема 20).

Схема 20



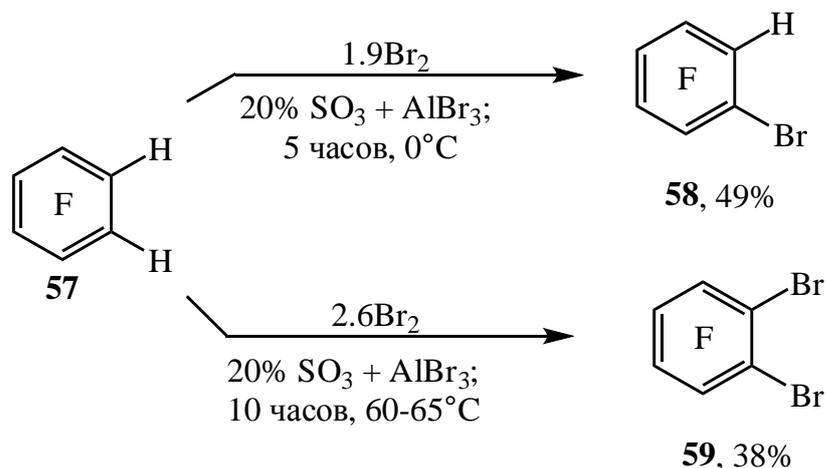
В то же время при действии брома на тетрафторбензол **55** в 60%-ном олеуме в присутствии AlBr_3 при нагревании получается 1,4-дибромтетрафторбензол (**56**) [27] (схема 21).

Схема 21



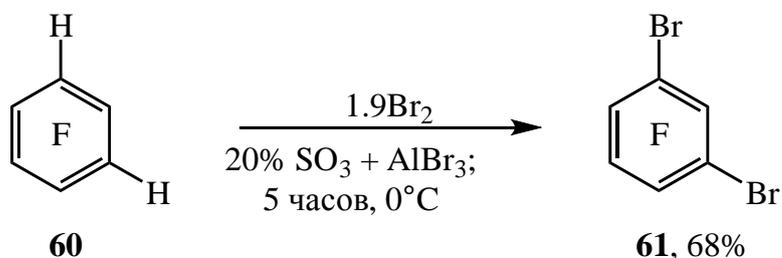
Из 1,2,3,4-тетрафторбензола (**57**) и брома в 20%-ном олеуме в присутствии AlBr_3 при 0°C синтезирован 1-бром-2,3,4,5-тетрафторбензол (**58**) [28], а при нагревании - 1,2-дибромтетрафторбензол (**59**) [29]. Мольное количество брома на 1 моль соединения **57** указано на схеме (схема 22).

Схема 22



1,2,3,5-Тetraфторбензол (**60**) при действии брома (мольное соотношение этих реагентов $\sim 1 : 1.9$) в 20% олеуме в присутствии AlBr_3 при 0°C дает 1,3-дибромтетрафторбензол (**61**) [28] (схема 23).

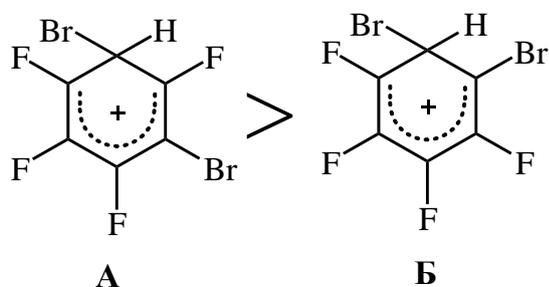
Схема 23



В литературе отсутствуют данные о взаимодействии аренов **55** и **60** с бромом при более низких температурах, поэтому остается открытым вопрос о возможности получения продуктов монобromирования данных соединений.

Влияние расположения атомов фтора на реакционную способность можно видеть на примере бромирования соединения **57**, которое при действии брома в 20% олеуме в присутствии AlBr_3 при 0°C дает монобромпроизводное **58** с выходом 49%, тогда как тетрафторбензол **60** в таких же условиях дает дибромпроизводное **61** с выходом 68%. Образование из соединения **57** при 0°C монобромпроизводного **58** в отличие от реакции бромирования соединения **60** могло бы быть связано с ориентирующим влиянием одного *орто*- и одного *пара*-атомов фтора в арене **57** по сравнению с двумя *орто*- и одним *пара*-атомами фтора в первоначально образующемся монобромпроизводном соединения **60**. Стабилизирующее влияние трех атомов фтора за счет их резонансного эффекта (F , $\sigma_{\text{R}} = -0.44$ [2]) в промежуточном σ -комплексе (**A**) будет преобладать над стабилизирующим влиянием двух атомов фтора и атома брома ($\sigma_{\text{R}} = -0.22$ [2]) в σ -комплексе (**B**) в процессе электрофильного замещения атома водорода на бром в соединениях **57** и **60** (схема 24).

Схема 24



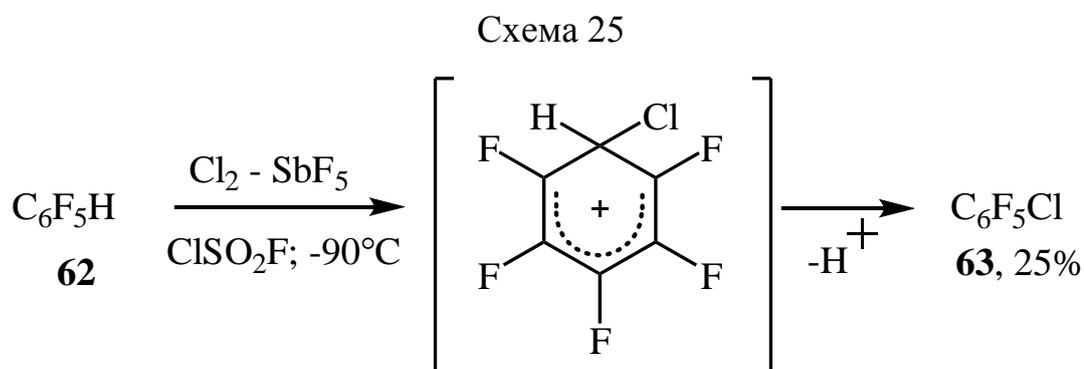
Кроме того, вхождению второго атома брома при 0°C в соединение **57** мог бы препятствовать стерический эффект *орто*-атома брома.

Тот факт, что соединения **55** и **57** в реакциях с бромом в 60% и 20% олеуме в присутствии AlBr_3 и при нагревании ($50-65^\circ\text{C}$) дают дибромпроизводные **56** и **59**, тогда как из соединения **60** дибромпроизводное получается в среде 20% олеума и в присутствии AlBr_3 при 0°C , может свидетельствовать, что тетрафторбензол **60** является наиболее реакционноспособным среди тетрафторбензолов в реакциях бромирования.

Реакции монобromирования тетрафторбензолов **55** и **60** в литературе не найдены.

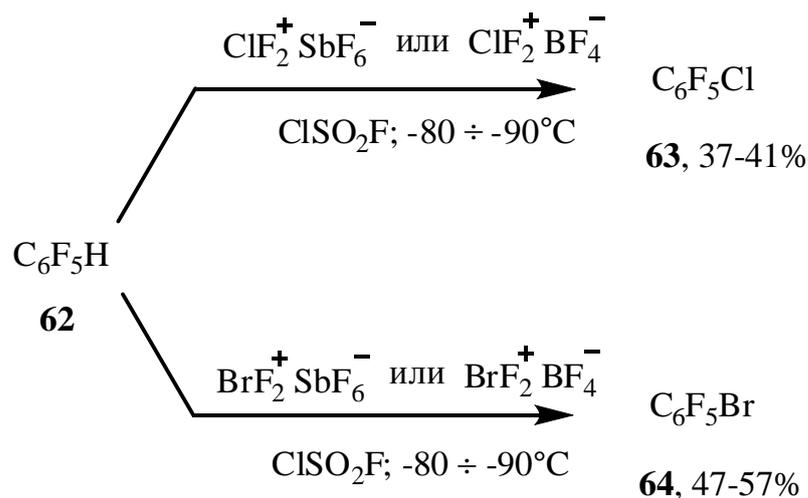
1.1.5. Синтез пентафторхлорбензола и бромпентафторбензола из пентафторбензола

Продемонстрирована замена атома водорода на хлор в пентафторбензоле (**62**) действием хлора в присутствии пятифтористой сурьмы в сульфурилфторхлориде (схема 25). Как полагают, процесс происходит через промежуточное образование аренииевого иона [30].



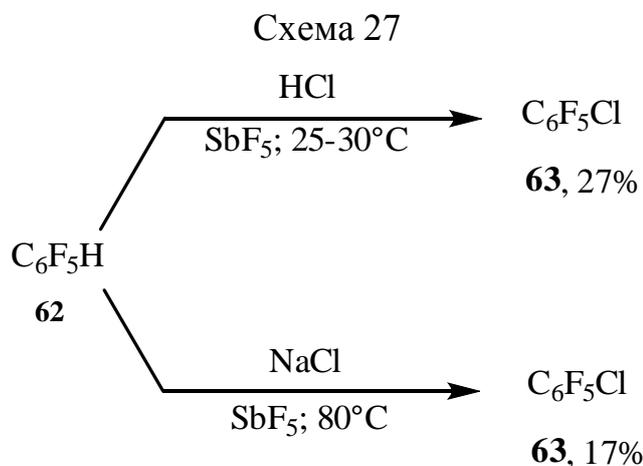
Осуществлена также замена атома водорода на хлор или бром в соединении **62** действием солей дифторхлорониевого и дифторбромониевого катионов в присутствии пятифтористой сурьмы или трифторида бора в сульфурилфторхлориде, приводящая к получению пентафторхлор- и бромпентафторбензолов (**63** и **64**) [31] (схема 26).

Схема 26

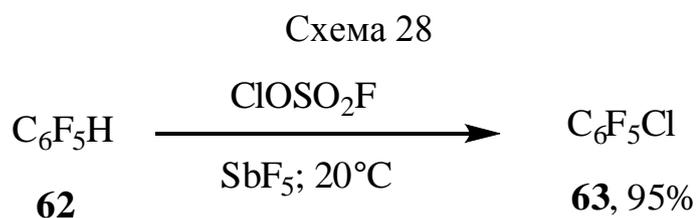


Однако, данные реакции осложнены образованием полифторированных циклогексадиеновых производных [31].

В качестве источника хлора могут быть использованы HCl или NaCl. При этом реакции протекают в среде SbF₅ при комнатой или повышенной температуре [32]; SbF₅ выступает в качестве окислителя анионов хлора [33] (схема 27).

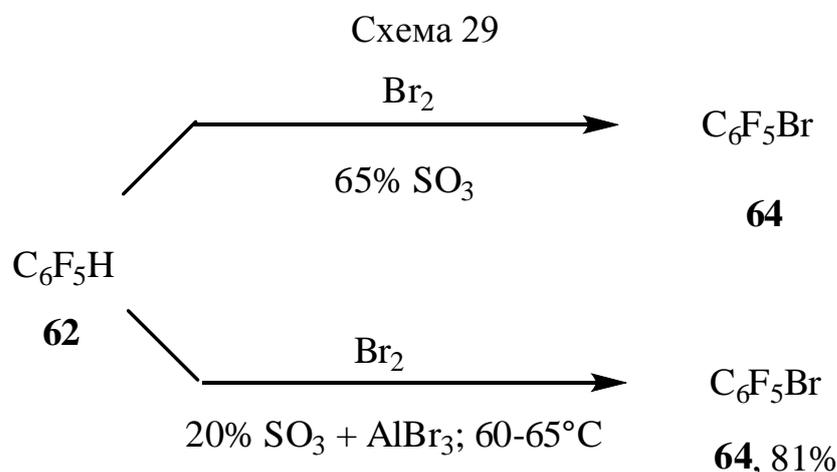


Стоит отметить, что выходы соединения **63** в этих реакциях невысоки. В то же время при использовании в качестве хлорирующего реагента комплекса фторсульфата хлора и SbF₅ выход соединения **63** резко возрастает [34] (схема 28).



Реакция хлорирования арена **62** в среде SbF_5 осложняется образованием октафтор-3,5-дихлордифенила (**65**). Появление этого продукта могло бы происходить, например, при участии хлорполифторциклогексадиенов, генерирующих под действием SbF_5 пергалонидированные бензолониевые ионы, которые затем реагируют с ареном **62**. Продукт "алкилирования" последнего претерпевает ароматизацию с образованием соединения **65** [33, 35].

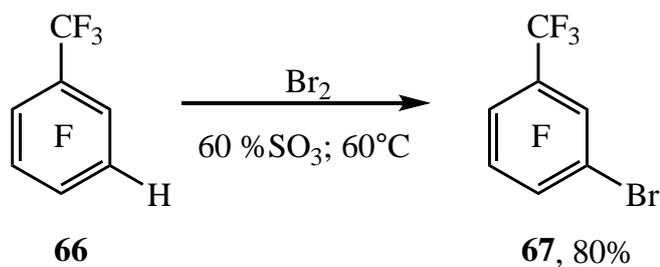
Соединение **64** получают действием брома на арены **62** в 65%-ном (выход не указан) [36] или в 20%-ном олеуме в присутствии AlBr_3 (выход 81%) [37] (схема 29).



Использование олеума в качестве среды при бромировании гептафтортолуолов могло бы оказаться затруднительным вследствие склонности трифторметильной группы к гидролизу [38]. Показано, что при действии концентрированной серной кислоты на октафтортолуол образуется пентафторбензойная кислота [39].

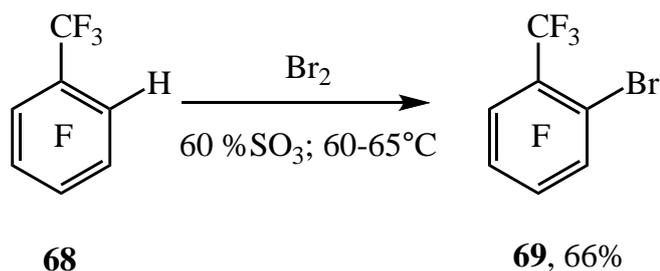
Тем не менее, в литературе описана возможность замены атома водорода на бром в 3-*H*-гептафтортолуоле (**66**), действием на него брома в 60%-ном олеуме [40] (схема 30).

Схема 30



Аналогично из 2-*H*-гептафтортолуола (**68**) был получен 2-бромгептафтортолуол (**69**) [41] (схема 31).

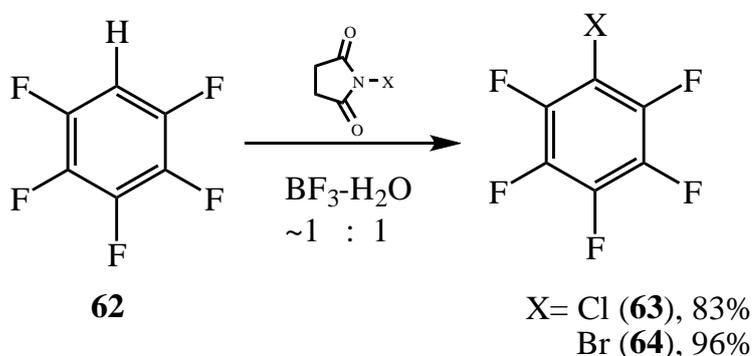
Схема 31



Следует отметить, что гидролиз соединений **66**, **68** и 4-*H*-гептафтортолуола в литературе не описан.

Другой подход к введению галогена в арен **62** заключается в использовании галогенсукцинимидов в присутствии комплекса BF_3 и воды, взятых в соотношении $\sim 1:1$. Так, при взаимодействии соединения **62** с хлорсукцинимидом образуется арен **63**, а с бромсукцинимидом - арен **64** [42] (схема 32).

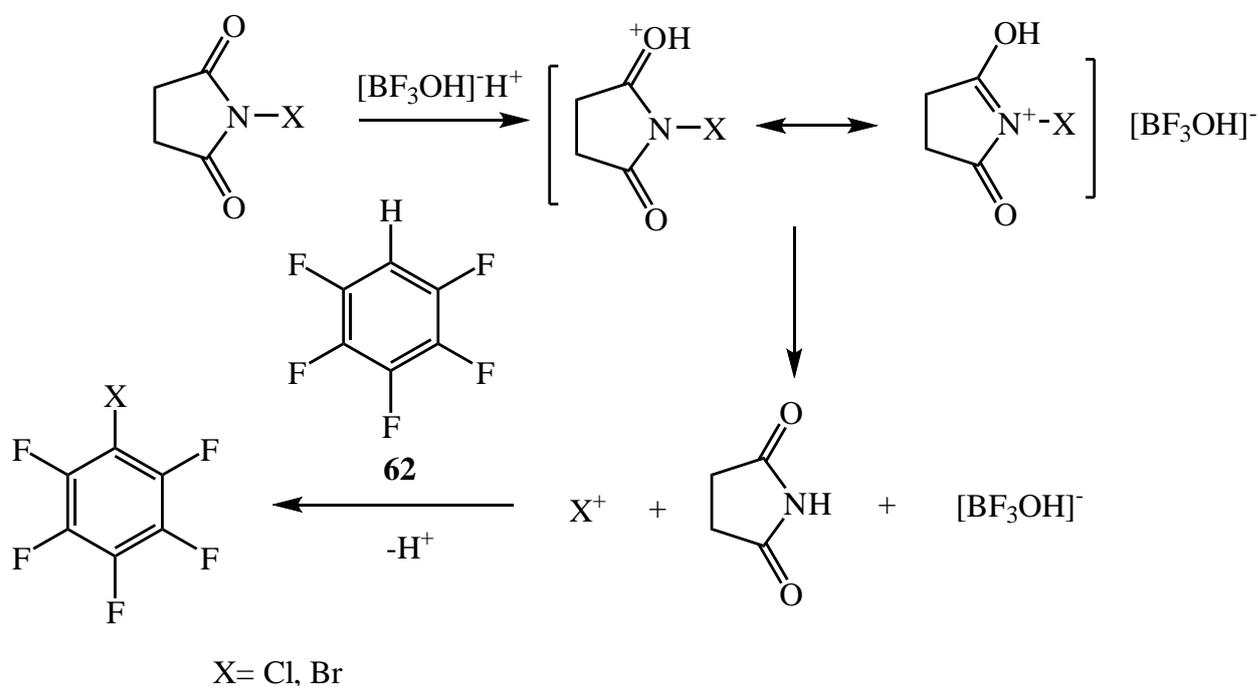
Схема 32



Авторами работы [42] предложен механизм замены атома водорода на атом хлора и брома, который мы приводим для превращения арена **62** в арены **63** и **64**; данный механизм включает генерацию галоген-катионов из

галогенсукцинимидов и комплекса BF_3 и воды и последующее взаимодействие галоген-катионов с ареном **62** (схема 33).

Схема 33



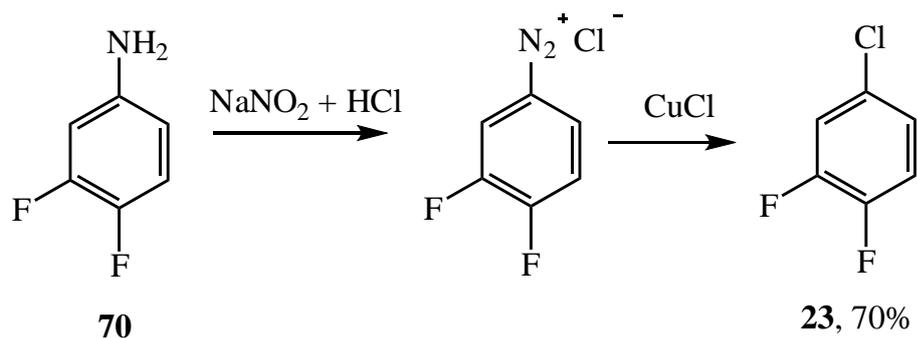
1.2. Замена функциональных групп во фторсодержащих бензолах и пиридинах на атомы хлора и брома

1.2.1. Использование солей диазония фтораренов для введения атомов хлора и брома в ароматическое кольцо

Одним из наиболее известных способов введения атома хлора в ароматические соединения является реакция замены находящейся в арене диазогруппы на галоген в присутствии меди по Гаттерману или же в присутствии галогенидов меди (I) по Зандмейеру. Эти методы используются и для получения хлор- или бромсодержащих фторароматических соединений.

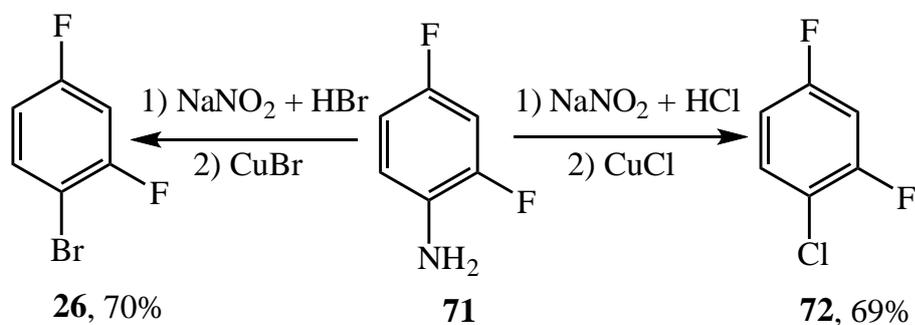
Так, взаимодействие 3,4-дифторанилина (**70**) с нитритом натрия в соляной кислоте с последующим действием хлорида меди (I), на образованную соль диазония, дает соединение **23** [43] (схема 34).

Схема 34



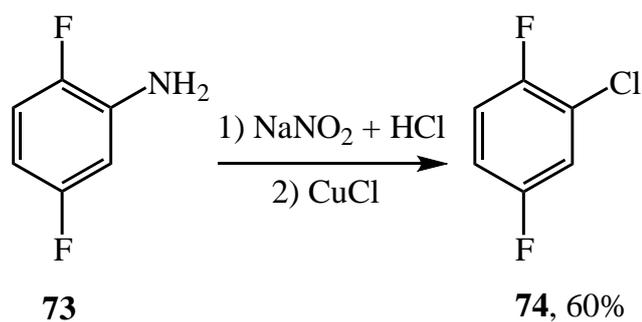
Описана возможность замены диазогруппы на атомы хлора или брома, используя соли диазония, полученные из 2,4-дифторанилина (**71**) [44] (схема 35).

Схема 35



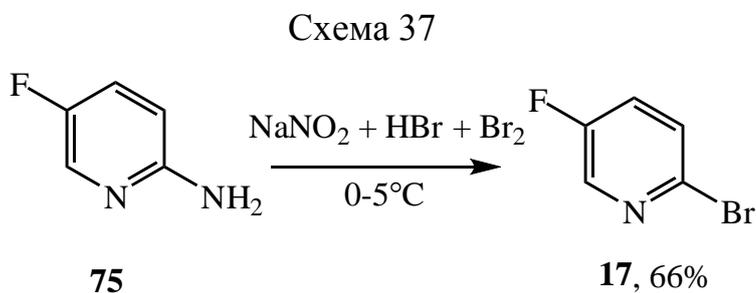
В аналогичное превращение также вступает и 2,5-дифторанилин (**73**), образуя 1,4-дифтор-2-хлорбензол (**74**) [23] (схема 36).

Схема 36

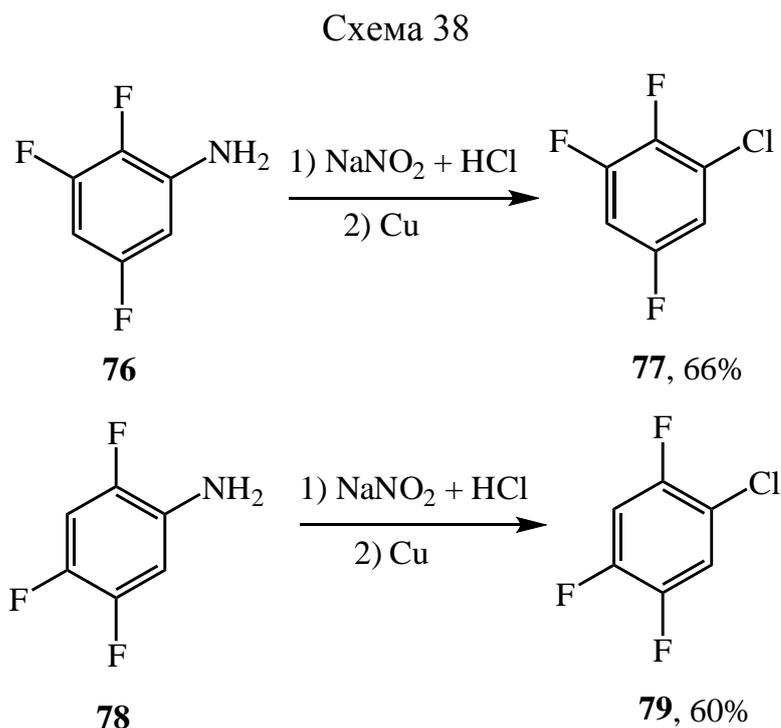


Для других изомерных дифторанилинов превращения подобного типа, приводящие к получению хлор- либо бромсодержащих дифторбензолов, в литературе найдены не были.

При действии на 2-амино-5-фторпиридин (**75**) NaNO_2 в среде HBr и Br_2 происходит диазотирование и замена диазогруппы на атом брома [45] (схема 37).



Что касается реакции замены диазогруппы на галоген, используя соли диазония, полученные из трифторанилинов, то найдены лишь сведения по синтезу соответствующих хлортрифторбензолов, исходя из 2,3,5-трифторанилина (**76**) [23] и 2,4,5-трифторанилина (**78**) [44] (схема 38).

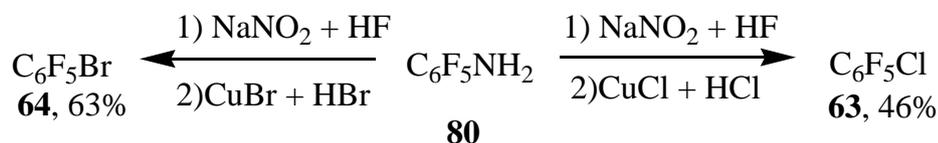


Примеры подобных реакций замены диазогруппы на атом галогена, используя соли диазония, для тетрафторанилинов в литературе отсутствуют.

Пентафторанилин (**80**) при взаимодействии с нитритом натрия в среде плавиковой кислоты образует соль диазония, которая в присутствии хлорида меди (I) в соляной кислоте приводит к получению соединения **63**, а под

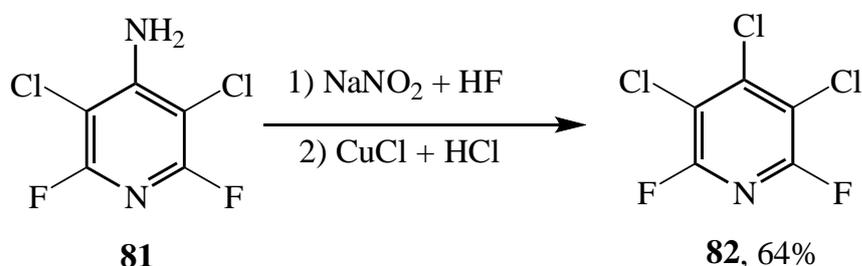
действием бромида меди в бромоводородной кислоте даёт бромпроизводное **64** [46] (схема 39).

Схема 39



Аналогично, исходя из 4-амино-2,6-дифтор-3,5-дихлорпиридина (**81**), получен 2,6-дифтор-3,4,5-трихлорпиридин (**82**) [47] (схема 40).

Схема 40

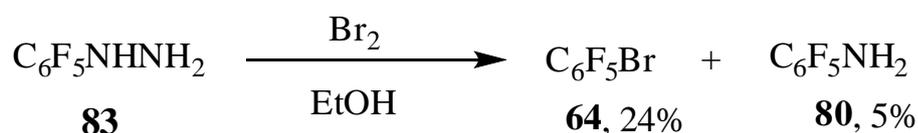


1.2.2. Замена гидразино-группы в полифтораренах на атомы хлора и брома.

В случае производных полифтораренов определенное внимание приобрела содержащаяся в них гидразино-группа, которая легко может быть заменена на атом хлора или брома.

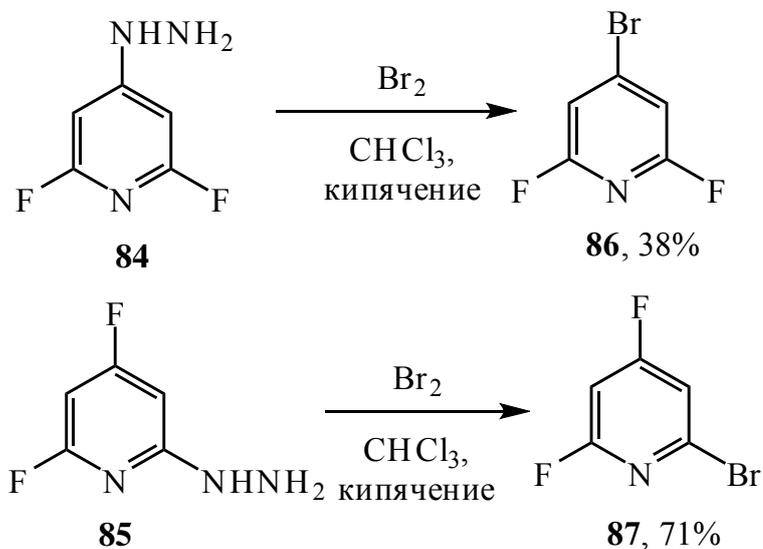
Описана реакция пентафторфенилгидразина (**83**) с бромом в этиловом спирте с образованием соединения **64** (24%) [48] (схема 41).

Схема 41



Так, из 2,4,6-трифторпиридина (**54**) были синтезированы 4-гидразино-2,5-дифторпиридин (**84**) [49] и 2-гидразино-4,6-дифторпиридин (**85**) [50]. При кипячении последних в хлороформе с бромом получены соответствующие бромпроизводные (**86** и **87**) [49, 50] (схема 42).

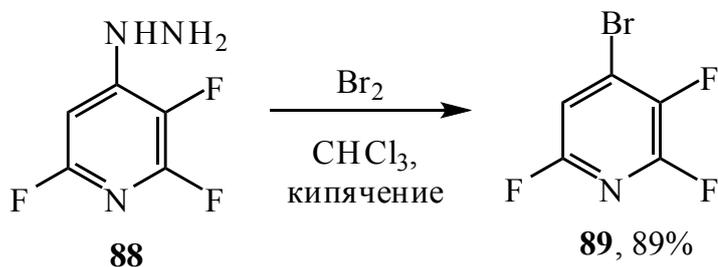
Схема 42



Соединение **84** получено в реакции гетарена **54** с водным гидразином [49]. В то же время синтез соединения **85** является многостадийным и включает введение в трифторпиридин **54** с помощью металлирования трифторсилильной группировки в положение 3 с последующей реакцией 2,4,6-трифтор-3-(этилсилил)пиридина с гидразином и последующим протодесилинированием [50].

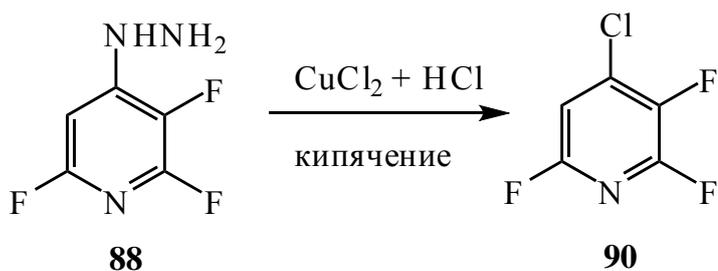
Аналогичным образом из 4-гидразино-2,3,6-трифторпиридина (**88**) и Br_2 получен 4-бром-2,3,6-трифторпиридин (**89**) [50] (схема 43).

Схема 43



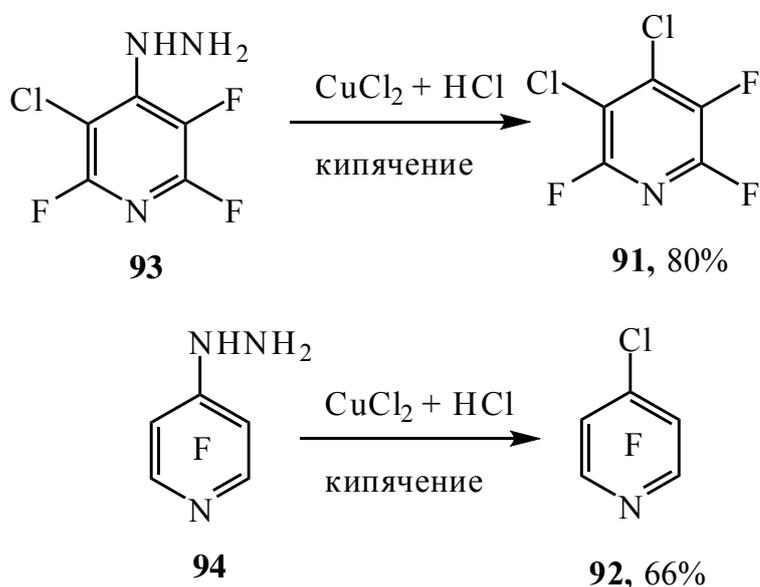
При нагревании соединения **88** с CuCl_2 в $\text{HCl}_{\text{конц}}$ синтезирован 2,3,6-трифтор-4-хлорпиридин (**90**). Однако, выход этого соединения в работе [51] не указан (схема 44).

Схема 44



2,3,6-Трифтор-3,4-дихлорпиридин (**91**) и 2,3,5,6-тетрафтор-4-хлорпиридин (**92**) получены из 4-гидразино-2,3,6-трифтор-5-хлорпиридина (**93**) и 4-гидразино-2,3,5,6-тетрафторпиридина (**94**) [47, 51] (схема 45).

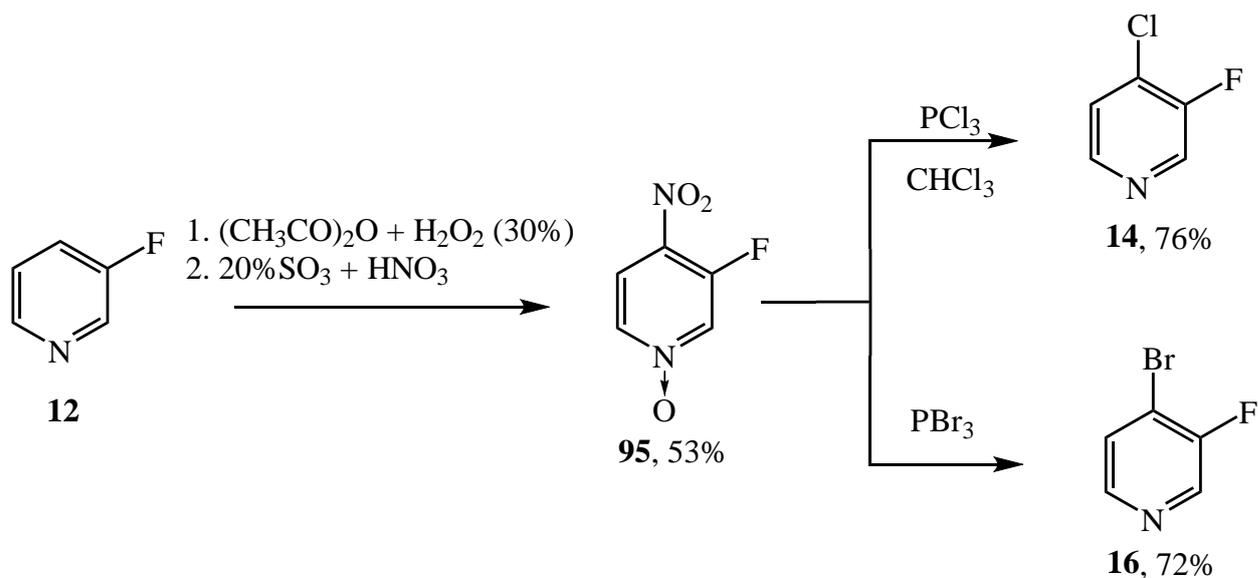
Схема 45



1.2.3. Использование других функциональных производных фторсодержащих бензолов и пиридинов для введения атомов хлора и брома

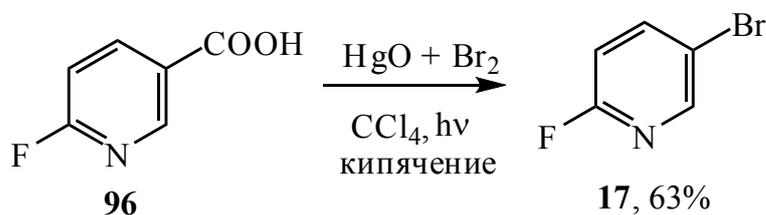
Описан двухстадийный способ получения 3-фтор-4-хлор- и 4-бром-3-фторпиридинов (**14** и **16**), основанный на синтезе 4-нитро-3-фторпиридин-N-оксида (**95**) с последующей заменой нитро-группы в нем на атом хлора или брома в реакциях с PCl_3 и PBr_3 [52] (схема 46).

Схема 46



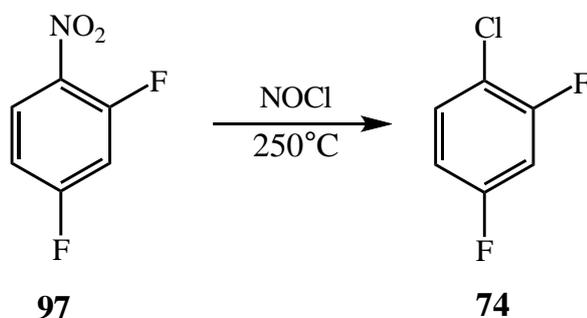
Осуществлена замена карбоксильной группы на атом брома в 2-фтор-5-пиридинкарбоновой кислоте (**96**) под действием брома и оксида ртути (II) при кипячении и УФ-облучении в четыреххлористом углероде. В результате этого превращения получен 5-бром-2-фторпиридин (**17**) [53] (схема 47).

Схема 47



В реакции 2,4-дифторнитробензола (**97**) с хлористым нитрозилем при 250°C происходит замена нитрогруппы на атом хлора, приводящая к образованию соединения **74** [54] (схема 48).

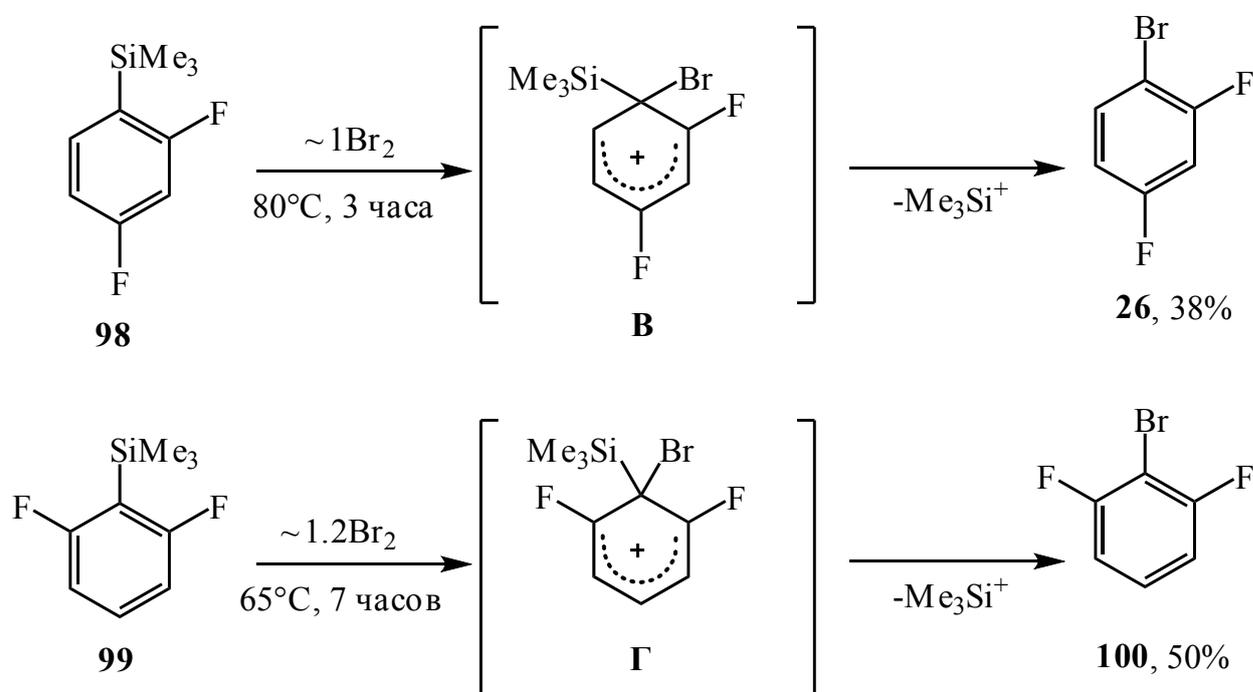
Схема 48



Процесс образования соединения **74** авторами данной работы не обсуждался, однако, можно предположить, что реакция протекает в рамках радикального механизма.

Другими примерами введения атома галогена в малофторированное ароматическое кольцо могут служить реакции 2,4-дифторфенил- и 2,6-дифторфенилтриметилсиланбензолов (**98** и **99**) с бромом, приводящие к образованию 1-бром-2,4-дифтор- и 2-бром-1,3-дифторбензола (**26** и **100**) [55] (схема 49).

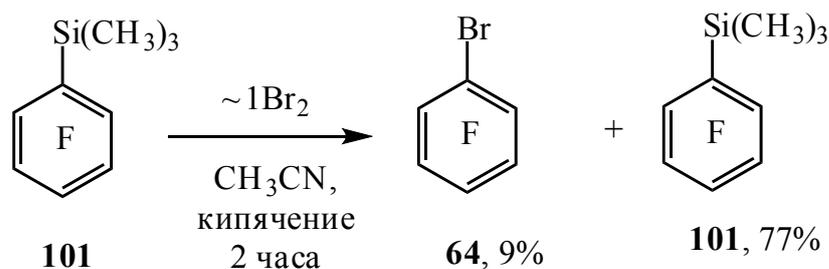
Схема 49



Авторы данной работы предполагают, что реакция протекает по электрофильному механизму, вероятно, в результате *ipso*-атаки через промежуточное образование ареониониевых ионов (**B** и **Г**) [55].

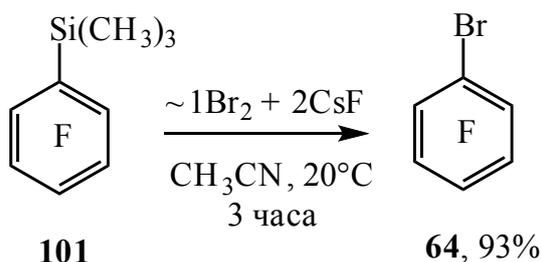
При кипячении пентафторфенилтриметилсилана (**101**) с бромом в ацетонитриле образуется бромпроизводное **64** с небольшим выходом, при этом конверсия арена **101** составила 20% [56] (схема 50).

Схема 50



Проведение реакции с добавкой фторида цезизия позволило получить соединение **64** при 20°C за 3 часа с выходом 93% [56] (схема 51).

Схема 51

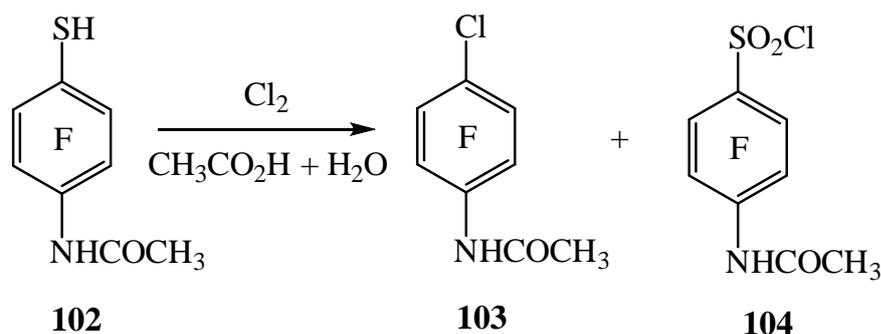


Роль фторид-иона в этой реакции, по всей видимости, заключается в генерировании арилфтортриметилсиликониевого иона. Последний, распадаясь, мог бы служить источником пентафторфенильного аниона, вступающего в реакцию с бромом, либо в виде сильнополяризованного интермедиата ($\text{C}_6\text{F}_5^{\delta-}\text{-SiFMe}_3^{\delta++}$) взаимодействовать с бромом [56].

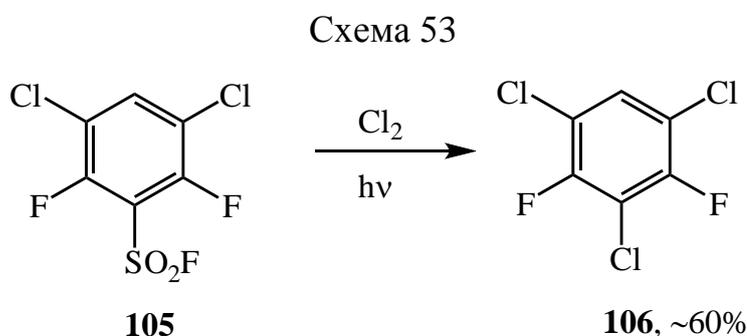
К началу нашего исследования практически отсутствовали сведения о возможности замены тиольной группы в полифторарентиолах на атомы хлора и брома.

Ранее отмечалось образование небольших количеств тетрафто-4-хлорацетанилида (**102**) при действии хлора на 4-ацетомидотетрафторфенол (**103**) в ледяной уксусной кислоте в присутствии воды [57]. Основным продуктом реакции является соответствующий сульфонилхлорид **104** (схема 52).

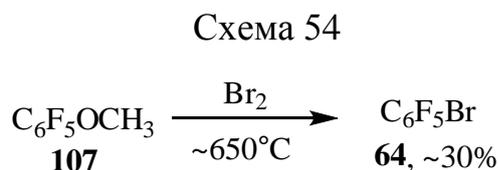
Схема 52



Также описана реакция фотохимического хлорирования 2,6-дифтор-3,5-дихлорбензолсульфонилфторида (**105**), протекающая с заменой сульфонилфторидной группы на хлор, при этом получается 2,4-дифтор-1,3,5-трихлорбензол (**106**) [58] (схема 53).

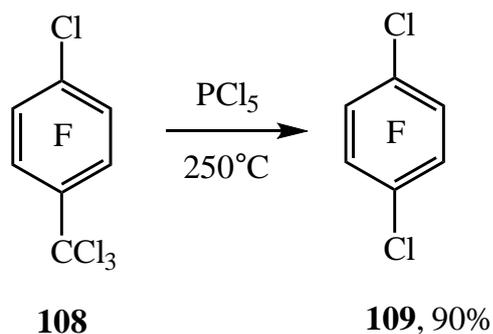


В тезисах доклада [59] говорилось о получении полифторбромаренов сопирилизом полифторарентиолов с бромом. Однако, примеры реакций, а также соображение о механизме процесса в этой работе отсутствуют. Здесь же приведена замена дифторметоксильной группы на атом брома в реакциях сопирилиза полифторарилдифторметилловых эфиров с Br_2 при $\sim 650^\circ\text{C}$. В аналогичные реакции вступают также метокси- и этоксипроизводные полифтораренов [59] (схема 54).



В литературе также описана возможность замены CCl_3 -группы на атом хлора при нагревании 4-трихлорметил-1-хлортетрафторбензола (**108**) [38] (схема 55).

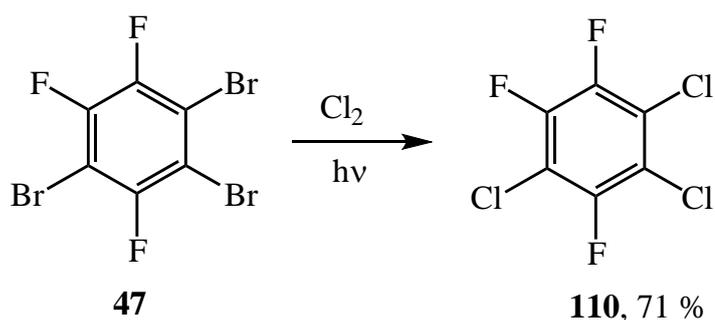
Схема 55



1.2.4. Замена атомов брома или йода на хлор, а также атомов йода на бром

В реакции соединения **47** с хлором при УФ-облучении показана возможность замены нескольких атомов брома на хлор. При этом из соединения **47** был получен 1,2,4-трифтортрихлорбензол (**110**) [24] (схема 56).

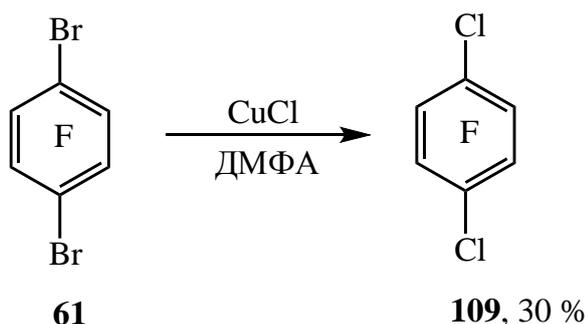
Схема 56



Превращение, вероятно, протекает по радикальному механизму.

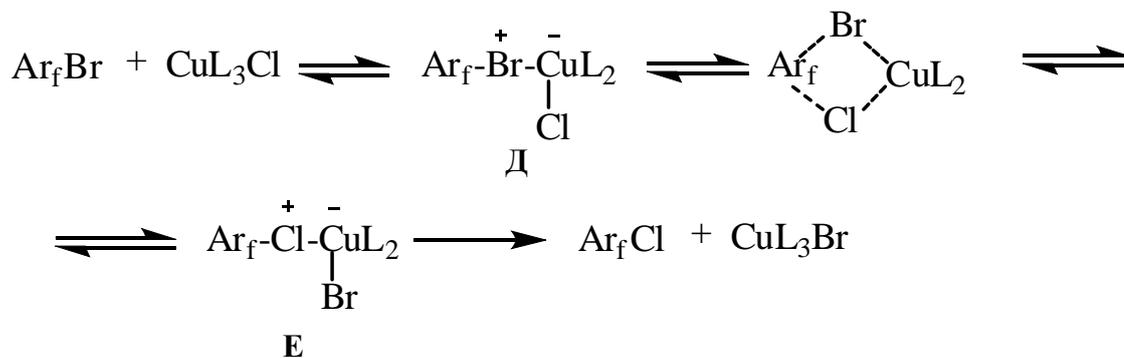
Другой подход к замене атома брома на хлор в полифторбромаренах заключается в использовании хлорида меди (I). Так, соединение **61** при взаимодействии с CuCl в ДМФА дает 1,2,5,6-тетрафтор-3,6-дихлорбензол (**109**) [60] (схема 57).

Схема 57



Возможный механизм данной реакции, по-видимому, включает образование комплекса **Д**, который претерпевает внутримолекулярную перегруппировку в комплекс **Е** и последующим образованием Ar_fCl [60] (схема 58).

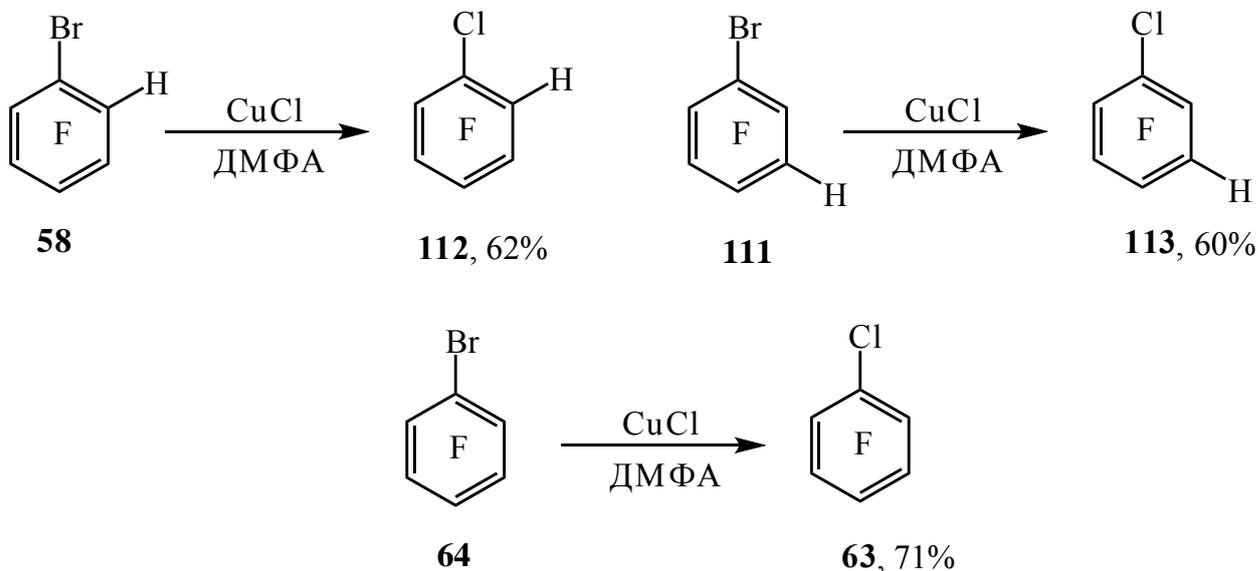
Схема 58



$\text{L} = \text{ДМФА}$

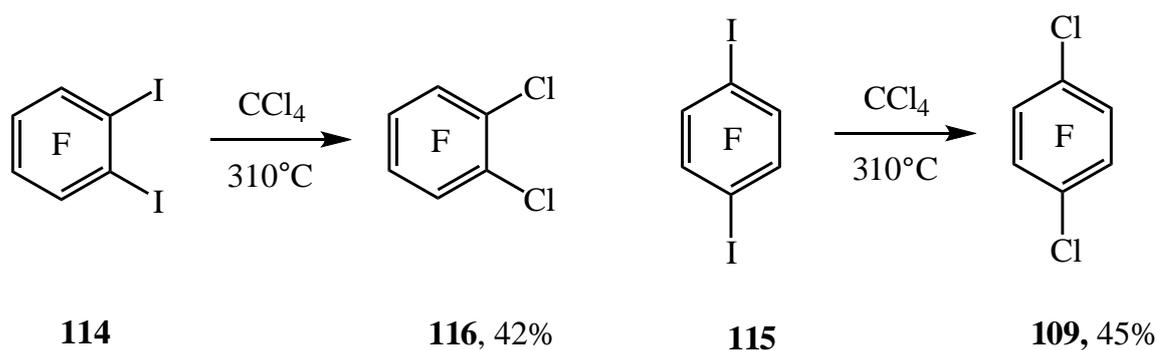
В аналогичных условиях из соединения **58** [28], 2-бром-1,3,4,6-тетрафторбензола (**111**) [28] и соединения **64** [60] получены соответствующие хлорпроизводные (**112**, **113** и **63**) (схема 59).

Схема 59



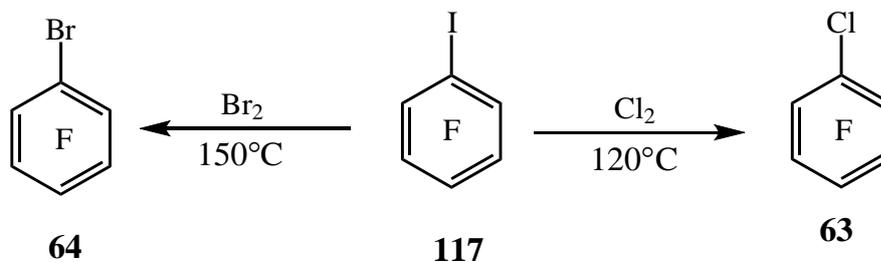
Описана замена атомов йода в 1,2-дийод- и 1,4-дийодтетрафторбензолах (**114** и **115**) на хлор при нагревании этих соединений с CCl_4 в автоклаве. При этом были получены тетрафтор-1,2-дихлорбензол (**116**) и арен **109** [61] (схема 60).

Схема 60



При нагревании йодпентафторбензола (**117**) с Cl_2 или Br_2 при 120-150°C происходит замена атома йода на атомы хлора и брома [62] Выходы соединений **63** и **64** в данной работе не приведены (схема 61).

Схема 61

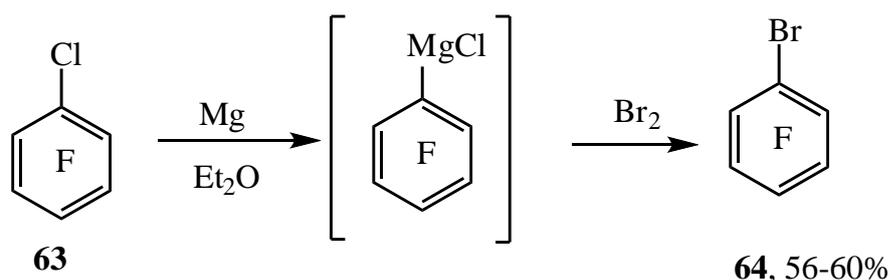


1.2.5. Замена атома хлора на бром или атомов фтора на хлор и бром в полифторгалогенбензолах и - пиридинах

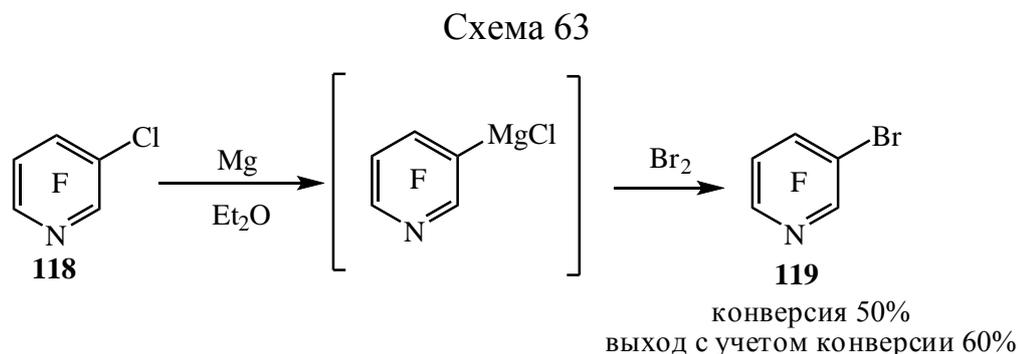
Полифторгалогенароматические соединения могут быть вовлечены в реакции, в которых избирательно участвуют атомы галогенов, отличные от фтора. Одним из таких превращений является реакция металлизации, включающая, например, образование реактивов Гриньяра.

Арен **63** с магнием в эфире дает реактив Гриньяра, который под действием брома превращен в соединение **64** [1] (схема 62).

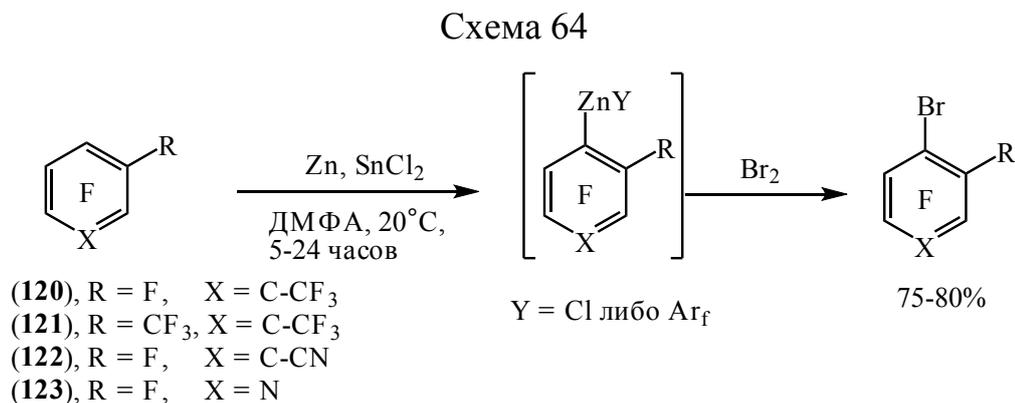
Схема 62



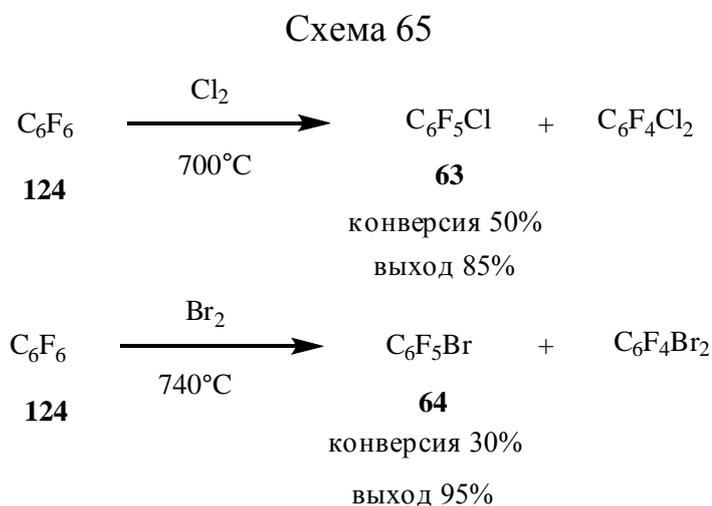
Аналогичным образом осуществлен синтез 3-бромтетрафторпиридина (**118**) из тетрафтор-3-хлорпиридина (**119**) [63] (схема 63).



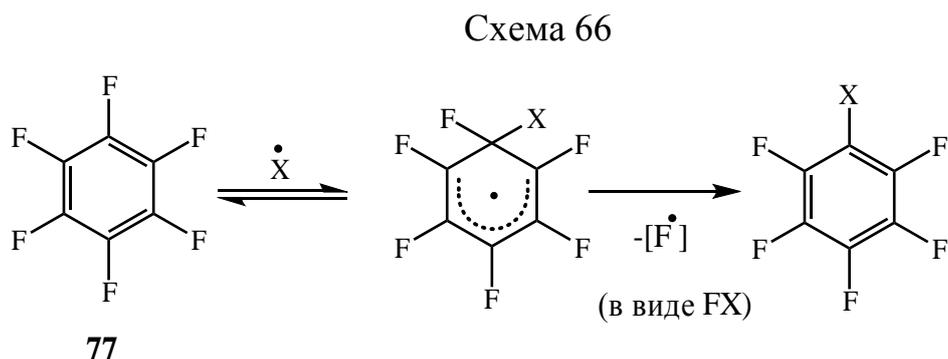
С использованием промежуточных перфторароматических цинкорганических соединений, образованных из перфтораренов, под действием брома получены бромперфторарены [64] (схема 64).



В качестве другого подхода к синтезу хлор- и бромполифтораренов описано замещение атома фтора атомами хлора или брома в гексафторбензоле (**124**) при его сополиролизе с хлором (конверсия достигает 50%) или бромом (конверсия достигает 30%) при 700-740°C [65] (схема 65).

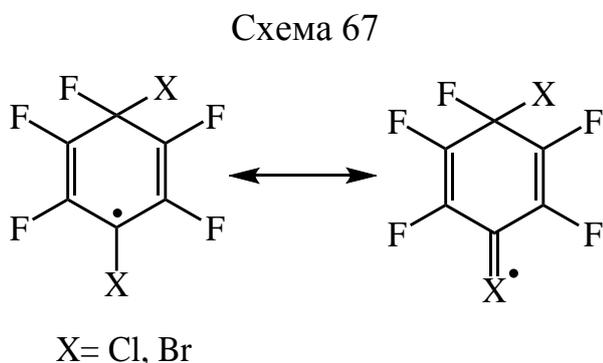


Строение образующихся дигалогентетрафторбензолов в работе [65] не установлено, поэтому не ясно, образуется индивидуальный изомер или смесь изомеров. В данной работе рассматривался радикальный механизм замещения атомов фтора на атомы хлора и брома, включающий промежуточное образование радикальных σ -комплексов, например (схема 66):



X= Cl, Br

При реализации указанного механизма для превращений аренов **63** и **64** под действием хлора или брома можно было бы ожидать образования *para*-дигалогентетрафторбензолов, поскольку атомы галогена могли бы атаковать в образующихся аренах **63** и **64** преимущественно в *para*-положение вследствие лучшей стабилизации атомами брома и хлора (участие d-орбиталей) неспаренного электрона в радикальных σ -комплексах (схема 67).

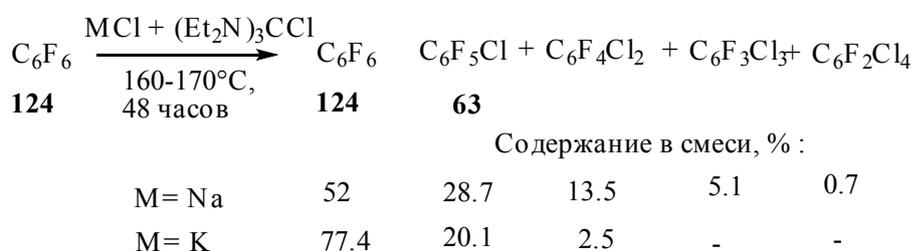


Другой метод введения атомов хлора и брома в полифторарены заключается в осуществлении реакций нуклеофильного замещения атомов

фтора в полифтораренах на хлор и бром под действием соответствующих галогенидов металлов.

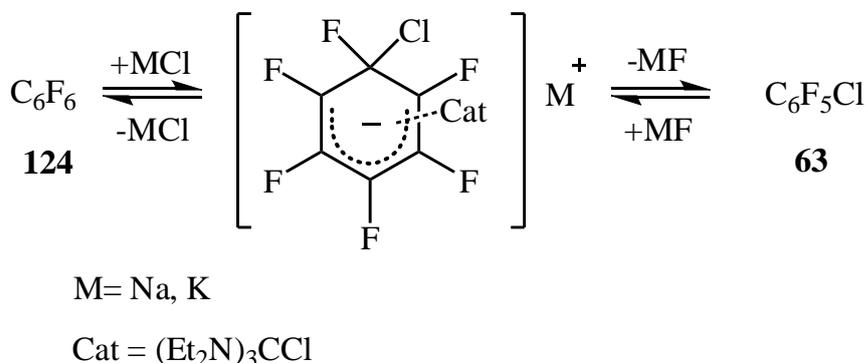
Например, при взаимодействии соединения **124** с MCl (M = Na, K) в присутствии гексаэтилгунидиний хлорида ((Et₂N)₃CCl), используемого в качестве катализатора, получено соединение **63**, наряду с другими полихлорфторбензолами. При соотношении **124** : NaCl : Кат. = 0.5 : 1 : 0.1 конверсия достигает около 50%, а при использовании KCl вместо NaCl и при том же соотношении реагентов конверсия составила около 23% [66] (схема 68).

Схема 68



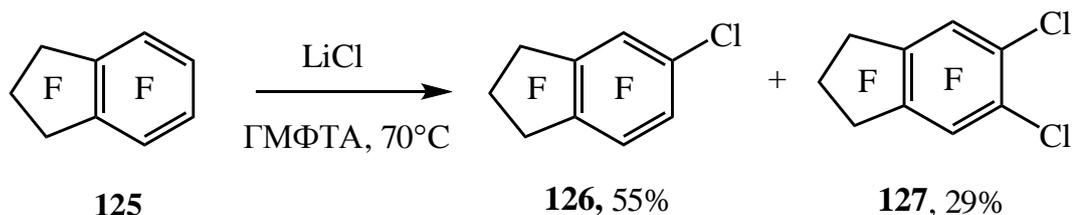
Замена атомов фтора на хлор, по-видимому, происходит через промежуточное образование анионных σ-комплексов, которые, как предполагают авторы данной работы, стабилизируются с помощью катализатора. Ниже приведён пример схемы реакции гексафторбензола с MCl [66] (схема 69).

Схема 69



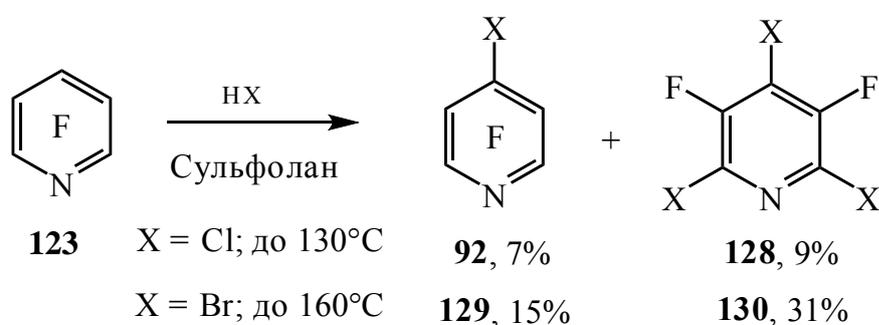
Показано, что при действии хлористого лития на перфториндан (**125**) в гексаметилфосфортриамид (ГМФА) образуется нонафтор-5-хлориндан (**126**) наряду с октафтор-5,6-дихлоринданом (**127**) [67] (схема 70).

Схема 70



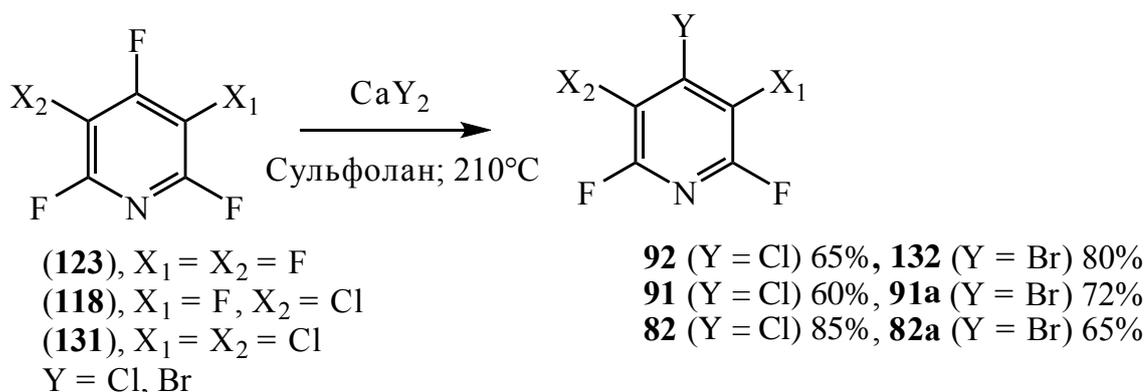
Для соединения **123** описана реакция хлорирования и бромирования при нагревании с хлороводородом или бромоводородом в сульфолане. При этом реакция протекает с образованием смеси моно и тризамещенных полифторпиридинов [68] (схема 71).

Схема 71



Для гетарена **123** и его 3-хлор- и 3,5-дихлорпроизводного (**118** и **131**) показана возможность селективной замены атома фтора в 4-м положении на атом хлора или брома при действии галогенидов кальция в сульфолане [69] (схема 72).

Схема 72



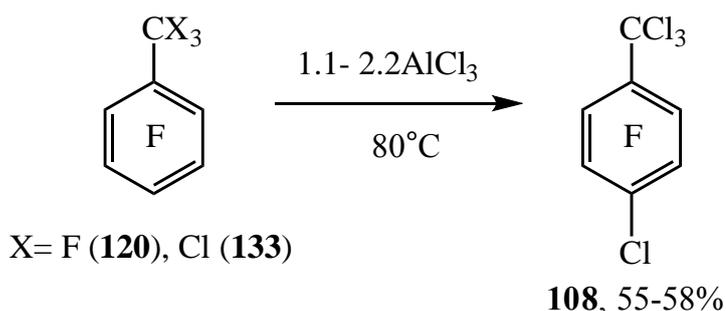
Соединение **92** также было получено действием CaCl₂ на гетарен **123** при кипячении в безводном сульфолане в присутствии дициклогесан-18-краун-6 эфира. Использование данного краун эфира позволило снизить

время реакции с 72 [69] до 5 часов [70]. CaCl_2 в этих реакциях скорее всего выступает в качестве нуклеофильного реагента, при этом краун-эфир, координируя ион кальция, видимо, усиливает нуклеофильность CaCl_2 .

Еще один подход к замене атомов фтора на хлор и бром заключается в использовании хлористого и бромистого алюминия.

Показано, что при взаимодействии октафтортолуола (**120**) с AlCl_3 происходит обмен атомов фтора на хлор и бром не только в трифторметильной группе, но и в ароматическом кольце. Так, при 80°C основным продуктом взаимодействия соединения **120** с AlCl_3 является 2,3,5,6-тетрафтор-4-хлорбензотрихлорид (**108**). Это соединение получено и в реакции пентафторбензотрихлорида (**133**) с AlCl_3 [38] (схема 73).

Схема 73



В реакции октафтортолуола (**120**) с AlBr_3 (мольное соотношение ~ 2.7 : 1) при кипячении без растворителя в течение 4 часов образуется 4-бромгептафтортолуол (**134**) с выходом 54% (на прореагировавший **120**) [71] (схема 74).

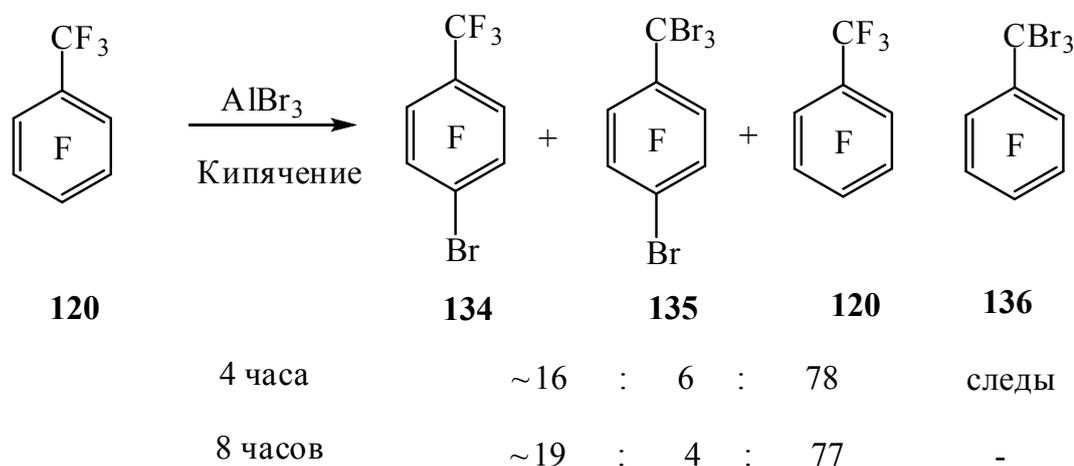
Схема 74



В то же время в работе [38] было показано, что реакция соединения **120** с AlBr_3 при том же мольном соотношении при кипячении в течение 4-8 часов

дает смесь, содержащую арен **134** и 4-бром-1-(трибромметил)тетрафторбензол (**135**). При этом конверсия исходного соединения **120** невысока (схема 75).

Схема 75



Соотношение по данным ЯМР ^{19}F

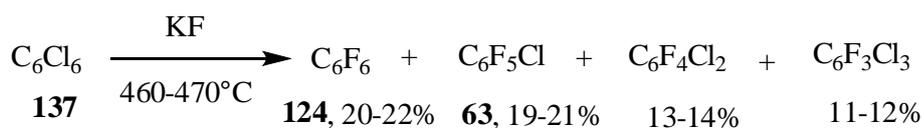
Как полагают авторы данной работы, пентафторбензотрибромид (**136**), образующееся в начале процесса, превращается в арен **135**. Свидетельством в пользу этого предположения служат данные о реакции соединения **122** с AlBr_3 , взятых в соотношении, приведенном в работе [71], при 50°C . В этих условиях образуется арен **136**, который при кипячении реакционной смеси исчезает и появляется соединение **134**, наряду с небольшим количеством соединения **135**, убывающего при дальнейшем кипячении [38].

В реакции арена **124** с AlCl_3 в зависимости температуры и избытка AlCl_3 образуются полифторхлорбензолы или гексахлорбензол (**137**) [72].

1.2.6. Реакции перхлор- и пербромаренов с KF

Промышленным способом получения соединения **63** является реакция гексахлорбензола (**137**) с фторидом калия при $450\text{-}500^\circ\text{C}$. В этой реакции образуется также арен **124** и изомерные смеси тетрафтордихлорбензолов и трихлортрифторбензолов [73] (схема 76).

Схема 76

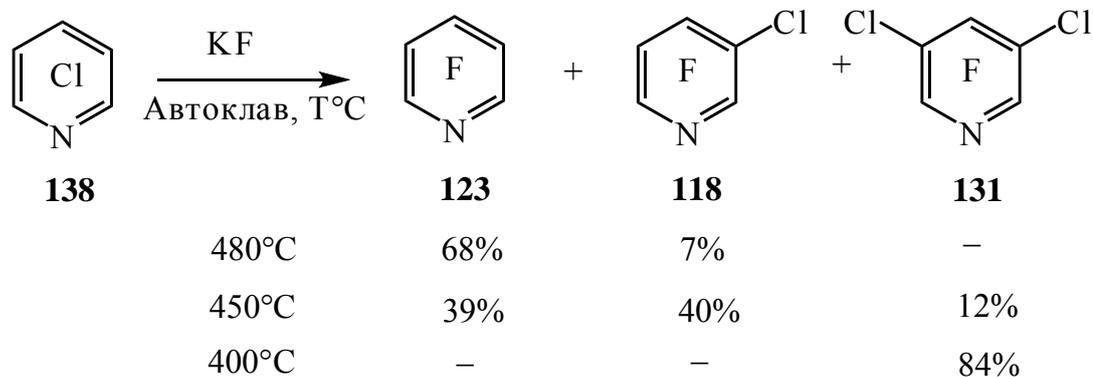


Понижение температуры реакции до 430-440°C уменьшает выход соединения **124** до 10-12%, а проведение реакции с постепенным повышением температуры до 510-530°C увеличивает выход арена **124** до 40-45% [1, 24].

В последнее время предложено использовать катализаторы межфазного переноса для снижения температуры процесса. При этом эффективность замены атомов хлора в соединении **137** на фтор возрастает [74, 75]. Так, из арена **137**, KF и гексаэтилгуанидиний хлорида - катализатора межфазного переноса при 160-170°C получено соединение **124** с выходом около 90% [76, 77].

Показано, что взаимодействие пентахлорпиридина (**138**) с фторидом калия при высоких температурах приводит к образованию соединений **123**, **118** и **131** [78] (схема 77).

Схема 77



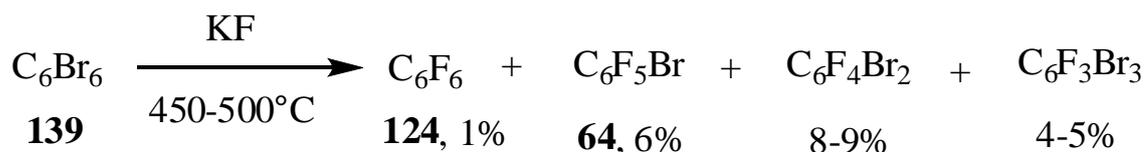
Изменяя условия данной реакции можно добиться преимущественного образования гетарена **123** (до 69%), **118** (до 40%) или **131** (до 84%) [78].

Стоит отметить, что обмен атома хлора на фтор под действием фторида калия является достаточно общим методом получения полифторароматических соединений. Таким способом из соответствующих

хлорпроизводных были получены полифторированные полициклические соединения, а также производные пиримидина, пиридазина и другие [1].

При взаимодействии гексабромбензола (**139**) с фторидом калия образуется соединение **64**, наряду с другими продуктами реакции [79] (схема 78).

Схема 78



* * *

Приведенные в литературном обзоре методы получения хлор- и бромполифтораренов в основном ограничены синтезом соединений, содержащих по одному или двум атомам хлора и брома, связанных с ароматическим кольцом. Часть методов получения полифторхлораренов базируется на реакциях неполной замены атомов хлора в перхлорхлораренах и их гетероаналогах на атомы фтора. Другая часть методов синтеза хлор- и бромполифтораренов использует реакции хлорирования и бромирования полифторбензолов, которые получают многостадийной реакцией Бальца-Шимана. В небольшой степени использованы для синтеза хлор- и бромполифтораренов перфторароматические соединения, а их простейшие трифторметилсодержащие гомологи совсем не применялись для этих целей. Учитывая тот факт, что хлор- и бромполифторарены являются ключевыми продуктами в химии полифторароматических соединений, можно констатировать, что существующие методы получения этих соединений ограничивают возможности в развитии химии полифтораренов и поиска областей их практического использования. В этой связи весьма актуальной задачей является разработка новых методов синтеза хлор- и бромполифтораренов.

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОР- И БРОМПОЛИФТОРАРЕНОВ ИЗ ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ С ХЛОРОМ, БРОМОМ И ИХ ИСТОЧНИКАМИ (общая часть)

На основании данных литературного обзора можно сделать вывод о том, что не существует достаточно общего и удобного метода получения разнообразных хлор- и бромполифтораренов. В то же время хлор- и бромполифторарены являются важными ключевыми соединениями, с помощью которых могут быть осуществлены разнообразные синтезы продуктов, представляющих интерес как в научном, так и в практическом плане. Здесь вполне уместной может оказаться аналогия с нефторированными хлор- и бромаренами. Влияние атомов хлора и брома в хлор- и бромполифтораренах на реакционную способность этих соединений в различного рода превращениях продолжает представлять интерес для исследований с целью понимания общности и различия с превращениями подобного рода в ряду нефторированных хлор- и бромаренов. Ряд хлор- и бромполифтораренов был использован для получения полимерных материалов [80], пестицидов [81], полупроводниковых материалов [82, 83], фторированных дендримеров [84].

В этой связи представляется актуальным осуществить исследование по разработке достаточно общего метода введения атомов хлора и брома в полифторароматические соединения. В качестве подхода для решения этого вопроса нами выбран процесс радикального характера, формально включающий участие атомарных хлора и брома в процессах замены легко вводимой в полифторарен с помощью реакции нуклеофильного замещения функциональной группы. При этом нами учитывалась возможность образования более прочных связей C-Cl и C-Br по сравнению со связью атома углерода полифторароматического кольца с атомом функциональной группы. Нам представляется, что такого рода процессы могли бы быть

осуществлены при нагревании непрерывно в проточной системе или периодически в закрытой емкости, например, в ампуле, если процессы в колбе окажутся малопредпочтительными.

В качестве такой функции нам казалось перспективным использовать тионильную группу. Последняя легко вводится в полифторарены с помощью реакции нуклеофильного замещения с использованием гидросульфида калия [85]. Кроме того, как говорилось в литературном обзоре, при сопирилизе полифторарентиолов с бромом в проточной системе при $\sim 650^\circ\text{C}$ происходила замена тиольной группы на атом брома (стр 59). Однако, в приведенной на этой странице литературного обзора ссылке на тезисы доклада [59] никаких конкретных примеров и механизма реакции не было приведено. Тем не менее содержащиеся в этих тезисах утверждения также являются доводом в пользу подробного исследования реакции полифторарентиолов с хлором и бромом, а также их источниками при различных температурах с целью разработки нового подхода синтеза хлор- и бромполифтораренов. В качестве хлорирующих и бромлирующих агентов нам казалось целесообразным использовать Cl_2 , Br_2 , а также их источниками PCl_5 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 и PBr_5 . При изложении материала общей части вначале нами будут рассмотрены реакции полифтораренов с PCl_5 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 , PBr_5 и Br_2 в ампулах, а затем реакции полифторарентиолов с Cl_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 и Br_2 в проточной системе. В конце общей части будут рассмотрены реакции 1,2,4-трифтортрихлорбензола с нуклеофильными реагентами.

2.1. Получение хлор- и бромполифтораренов из полифторарентиолов при нагревании их с источниками хлора или брома в ампулах.

Известно, что меркапто-группа в алифатических тиолах может быть заменена на атом хлора или брома действием на них трифенилфосфина и следующих хлорирующих и бромлирующих реагентов: четыреххлористого

углерода [86, 87], хлоркарбонилсульфенилхлорида [88], хлористого сульфурила [89], хлор- и бромсукцинимиды [90], 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинона и $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ [91], брома и оксида кремния [92].

Нам казалось целесообразным вместо использованных выше довольно сложных хлорирующих и бромлирующих систем осуществить процесс замены тиольной группы на атом хлора и брома с помощью относительно простых источников хлора и брома: PCl_5 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 и PBr_5 . Наряду с PBr_5 для этих целей нами был использован также Br_2 .

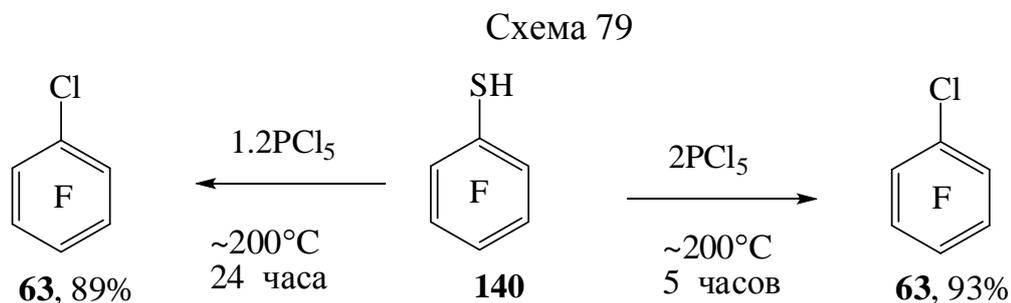
2.1.1. Получение хлорполифтораренов из полифторарентиолов и PCl_5 .

Нами показано, что при нагревании полифтор- и полифторхлорарентиолов с PCl_5 при 200-220°C в ампулах происходит селективная замена тиольной группы на атом хлора и получаются хлорполифторарены.

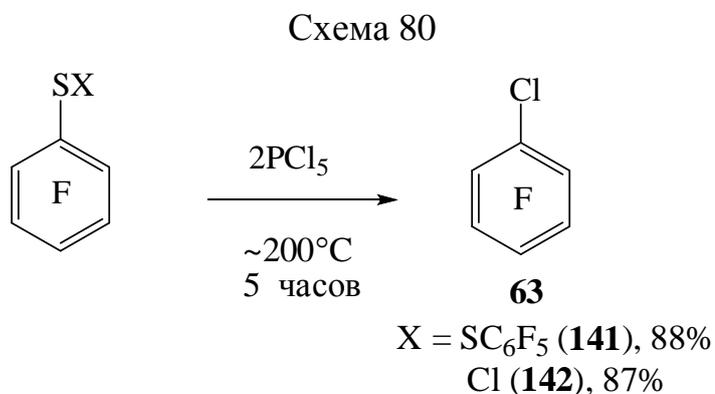
При нагревании пентафторбензолтиола **140** с ~1 молем PCl_5 в ампуле при ~200°C в течение 5-ти часов происходит замена тиольной группы на хлор, при этом реакционная смесь содержит, наряду с ареном **63**, декафтордифенилдисульфид **141** и пентафторбензолсульфенилхлорид **142** (соотношение соединений **63** : **141** : **142** ~ 83 : 9 : 8 по данным ЯМР ^{19}F) (стр. 106). Увеличение времени реакции до 16 часов при том же мольном соотношении реагентов приводит к значительному увеличению содержанию соединения **63** и снижению количеств соединений **141** и **142** в реакционной смеси (соотношение аренов **63** : **141** : **142** ~ 91 : 5 : 4 по данным ЯМР ^{19}F) (стр. 106). Дальнейшее увеличение времени реакции до 24 часов позволило получить соединение **63** с выходом 89% (стр. 106).

Это может свидетельствовать о том, что для протекания реакции достаточно использовать ~1 моль PCl_5 , однако, это требует более длительного нагревания, по сравнению с проведенной нами реакцией соединения **140** с 2 молями PCl_5 . Эта реакция происходит в течение 5 часов и

приводит к получению практически индивидуального соединения **63** с высоким выходом (схема 79).

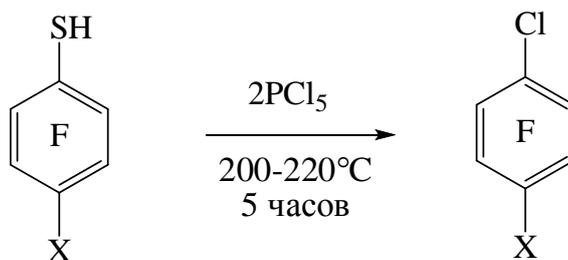


При нагревании соединений **141** и **142** с PCl_5 также образуется соединение **63** (схема 80).



Аналогичный процесс протекает в случае *пара*-замещенных производных тиола **140**. Так, при нагревании 2,3,5,6-тетрафторбензолтиола **143** с PCl_5 , был получен 1,2,4,5-тетрафтор-3-хлорбензол **144**, а из 4-хлортetraфторбензолтиола **145** - арен **109**. 4-Трифторметил-2,3,5,6-тетрафторбензолтиол **146** в реакции с PCl_5 дает с хорошим выходом 4-хлоргептафтортолуол **147**. А из нонафтордифенил-4-тиола (**148**) синтезирован нонафтор-4-хлордифенил (**149**) (схема 81).

Схема 81

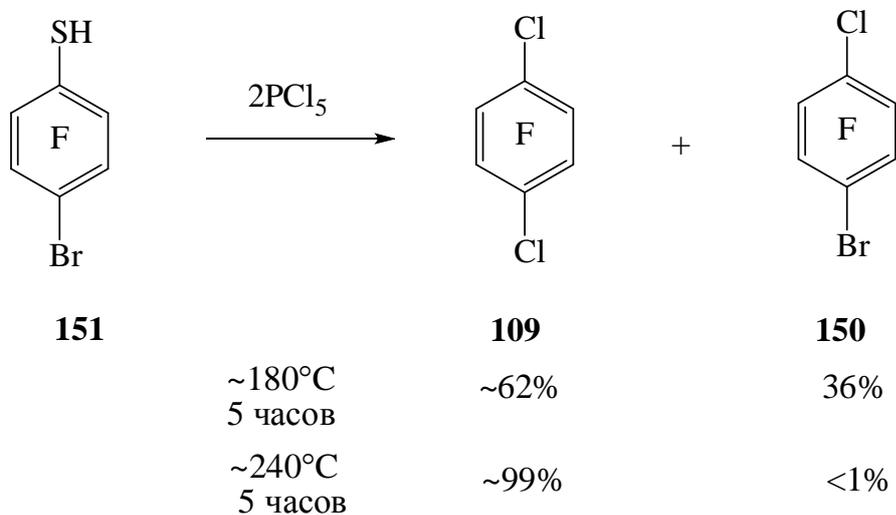


X = H (**143**)
 Cl (**145**)
 CF₃ (**146**)
 C₆F₅ (**148**)

X = H (**144**), 92%
 Cl (**109**), 90%
 CF₃ (**147**), 92%
 C₆F₅ (**149**), 84%

В то же время, попытка получения 1-бром-2,3,5,6-тетрафтор-4-хлорбензола **150** хлорированием 4-бром-2,3,5,6-тетрафторбензолтиола **151** при ~180°C показала, что в этой реакции происходит в значительной степени также и замена атома брома на хлор. При увеличении температуры реакции до ~240°C было получено практически индивидуальное соединение **109** (схема 82).

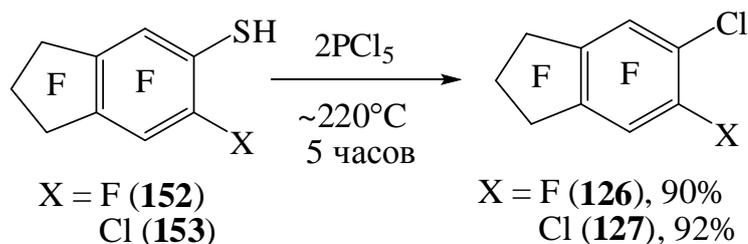
Схема 82



(Данные ГЖХ)

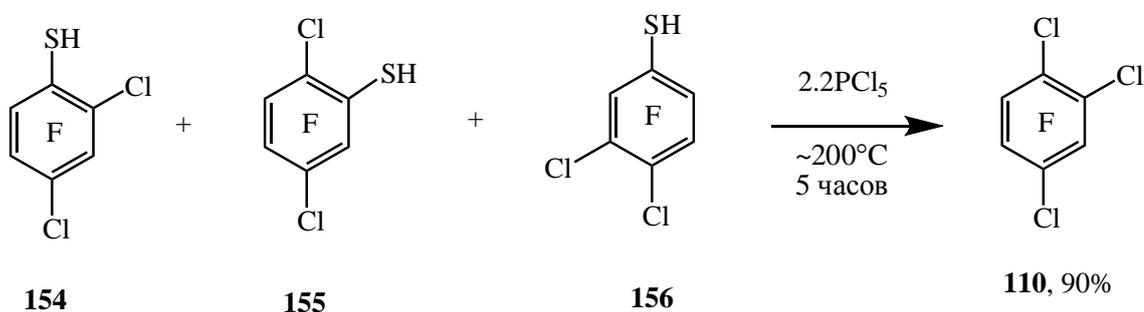
Из 5-нонафториндантиола (**152**) и 6-хлороктафториндан-5-тиола (**153**) были получены инданы **126** и **127** (схема 83).

Схема 83



Нагреванием смеси трифтордихлорбензолтиолов **154**, **155** и **156** с PCl_5 в ампуле был синтезирован практически индивидуальный 1,2,4-трифтортрихлорбензол **110** (схема 84).

Схема 84



~70 : 12 : 18

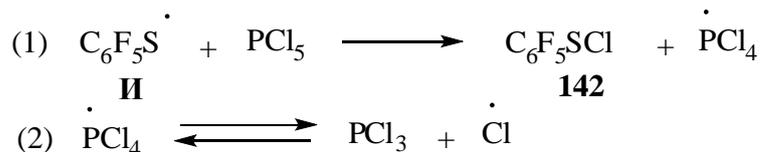
Соотношение по данным ЯМР ^{19}F

Изомерная смесь трифтордихлорбензолтиолов приготовлена из технической смеси *o*-, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{F}_4\text{Cl}_2$ и KSH (выход 90%). Более подробно получение данной смеси рассмотрено в разделе **2.3.5** на стр. 82 данной работы.

Для понимания процесса замены тиольной группы на атом хлора в реакциях полифторарентиолов с PCl_5 нами изучено поведение соединения **140** с PCl_5 при различных температурах.

Из тиола **140** и PCl_5 при $\sim 20^\circ\text{C}$ образуется только дисульфид **141** (стр. 106), что согласуется с данными о превращении тиолов в дисульфиды в реакциях с PCl_5 [93]. При нагревании тиола **140** с PCl_5 в ампуле при $\sim 100^\circ\text{C}$ получается смесь сульфенилхлорида **142** и соединения **141**, при этом образование арена **63**, согласно данным ЯМР ^{19}F практически не наблюдалось (стр. 106) (схема 85).

Схема 85



Аналогичная схема может быть предложена и для описания превращений других полифторарентиолов в хлорполифторарены.

Следует также добавить следующий аспект реакций полифторарентиолов с PCl_5 , который связан со строением PCl_5 . В тригональной бипирамиде PCl_5 [101] имеются аксиальные и экваториальные связи P-Cl. Аксиальные связи P-Cl [102] наименее прочные. Энергия аксиальной связи P-Cl составляет 34 ккал/моль. Эта величина заметно меньше величины энергии диссоциации Cl-Cl (57.2 ккал/моль) [103]. В этой связи PCl_5 мог бы быть более эффективным источником атомарного хлора, чем Cl_2 , что могло бы способствовать более легкому протеканию реакции тиолов с PCl_5 , чем с Cl_2 (схема 89).

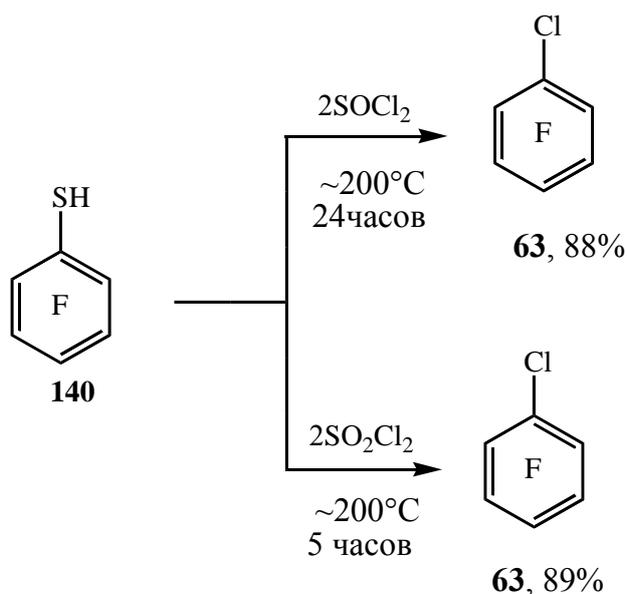
Схема 89



Однако нами этот вопрос экспериментально не исследовался.

Кроме использования PCl_5 в реакциях с полифторарентиолами, нами было осуществлено хлорирование тиола **140** под действием SOCl_2 (опыт на стр. 110) и SO_2Cl_2 (опыт на стр. 111) (схема 90). В этих реакциях был получен арен **63** с высокими выходами. При этом оказалось, что реакция тиола **140** с SOCl_2 требует большего времени для получения хорошего выхода арена **63**, чем в случае использования SO_2Cl_2 при одинаковой температуре процессов. Следует отметить близость величин выходов арена **63** в реакциях тиола **140** с PCl_5 (93%, стр. 50) и SO_2Cl_2 (89%) (схема 90).

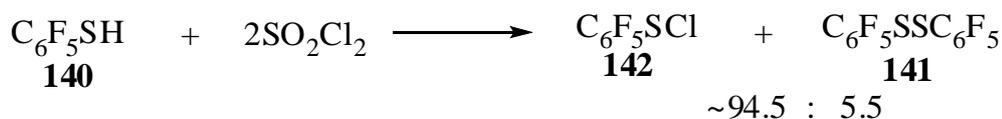
Схема 90



При уменьшении времени реакции тиола **140** с SOCl₂ с 24 часов до 5 часов, реакционная смесь содержала арен **63**, полифтордифенилполисульфиды и сульфенилхлорид **142** в соотношении ~55 : 34 : 11 (по данным ЯМР ¹⁹F, стр. 107).

Вероятно, что процессы хлорирования тиола **140** с помощью SOCl₂ и SO₂Cl₂, как и в реакциях с полифторарентиолов с PCl₅, происходит по радикальному механизму. При смешении при комнатной температуре тиола **140** с SO₂Cl₂ образуется в основном сульфенилхлорид **142**, наряду с дисульфидом **141** (по данным ЯМР ¹⁹F, схема 91).

Схема 91

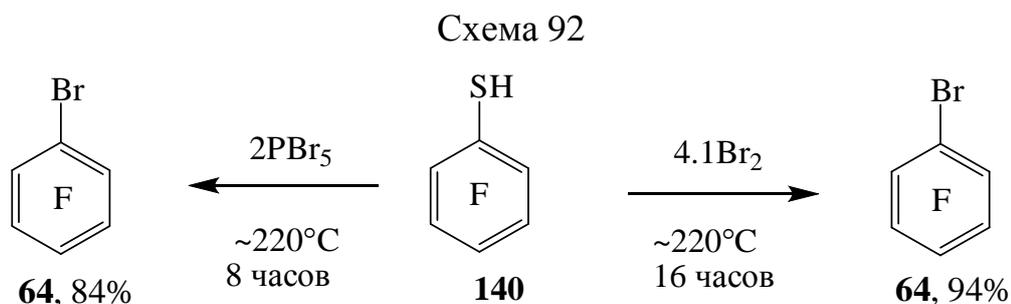


По данным ЯМР ¹⁹F

Можно полагать, что в реакции тиола **140** с SO₂Cl₂ при 200°C процесс происходит через промежуточное образование соединений **141** и **142**, реагирующих с атомом хлора, источником которого является SO₂Cl₂, с образованием арена **63**.

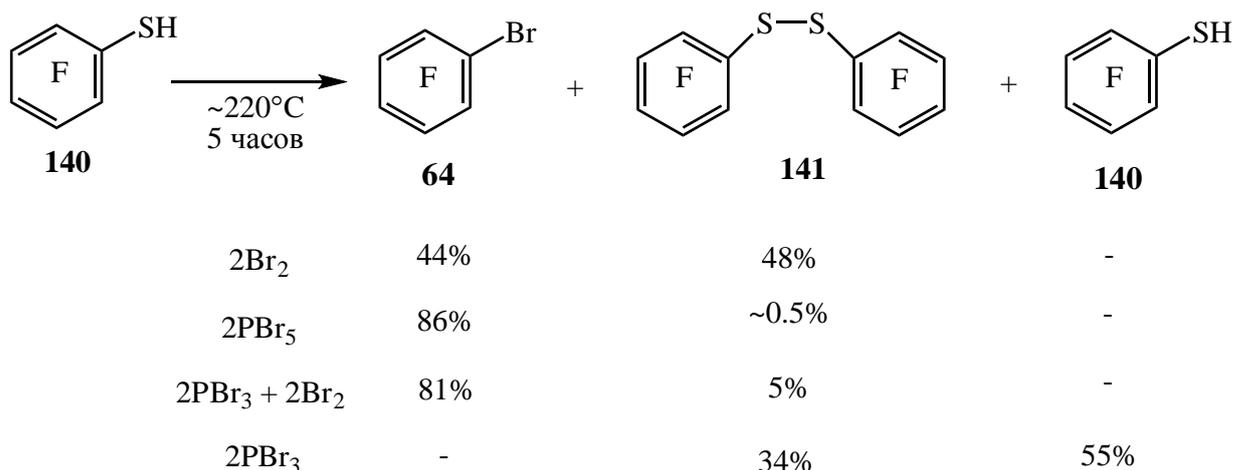
2.1.2. Получение бромполифтораренов из полифторарентиолов, PBr_5 и Br_2

Нами показано, что при нагревании полифторарентиолов с PBr_5 или Br_2 в ампулах при $\sim 220^\circ C$ происходит замена тиольной группы на атом брома. Так, из тиола **140** и PBr_5 (мольное соотношение 1 : 2) при $\sim 220^\circ C$ в течение 8 часов с хорошим выходом получен арен **64** (схема 91). Вместо PBr_5 в реакции с тиолом **140** может быть использован Br_2 . При нагревании тиола **140** с Br_2 (мольное соотношение $\sim 1 : 4.5$) при $\sim 220^\circ C$ в течение 8 часов образуется арен **64** и дисульфид **141** ($\sim 84 : 16$ по данным ЯМР ^{19}F). Увеличение времени реакции до 16 часов позволило получить с высоким выходом соединение **64** (схема 92).



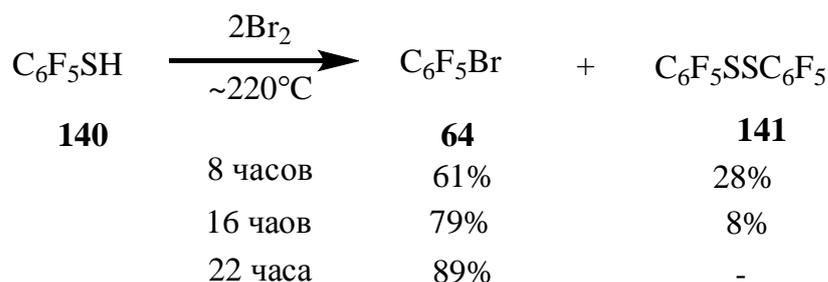
Уменьшение количества Br_2 до 2 молей и времени реакции до 5 часов привело к образованию арена **64** и дисульфида **141** с выходами 44% и 48% соответственно (данные ГЖХ, схема 93). В аналогичных условиях при взаимодействии тиола **140** с PBr_5 (мольное соотношение $\sim 1 : 2$) или $PBr_3 + Br_2$ (мольное соотношение $\sim 1 : 2 : 2$) образуется соединение **64**, содержащее небольшие количества дисульфида **141** (ЯМР ^{19}F и ГЖХ). В реакции тиола **140** с PBr_3 (мольное соотношение $\sim 1 : 2$) образуется лишь соединение **141**.

Схема 93



Увеличение времени реакции тиола **140** с $\sim 2\text{Br}_2$ до 8 и 16 часов показало, что реакция протекает не полностью и реакционные смеси содержали дисульфид **141** (схема 94). Увеличение времени реакции до 22 часов позволило получить арен **2** с выходом 89%.

Схема 94



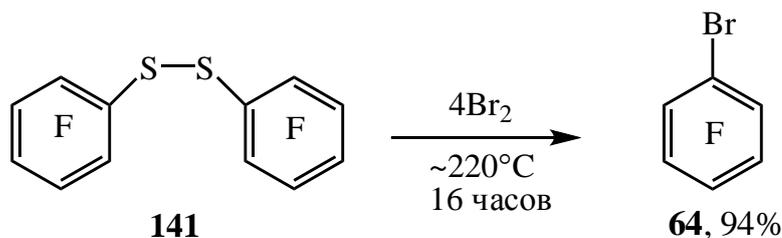
В реакции тиола **140** с Br_2 при их мольном соотношении $\sim 1 : 3$ при $\sim 220^\circ\text{C}$ в течение 16 часов выход соединения **64** составил 91%. Как уже было сказано выше, в близких условиях из тиола **140** и Br_2 (мольное соотношение $\sim 1 : 4.1$) соединение **64** было получено с выходом 94%. И хотя величины выходов целевого продукта в этих реакциях отличаются на небольшую величину, нами для дальнейших превращений полифторарентиолов с бромом было выбрано их мольное соотношение $\sim 1 : 4-4.3$ с целью достижения максимально высоких выходов конечных продуктов.

При увеличении температуры реакции соединения **140** с Br_2 (мольное соотношение $\sim 1 : 4.1$) до $\sim 250^\circ\text{C}$ (16 часов) арен **64** получается наряду с небольшой примесью полибромполифторбензолов, согласно данным ЯМР ^{19}F , ГХ-МС и ГЖХ (табл. 3, оп. 7). Ранее при сопирилизе C_6F_6 с Br_2 при

~770°C происходило образование арена **64** и полибромполифторбензолов [65]. В этой связи температура ~220°C является приемлемой для проведения процесса бромирования соединения **140** и его производных.

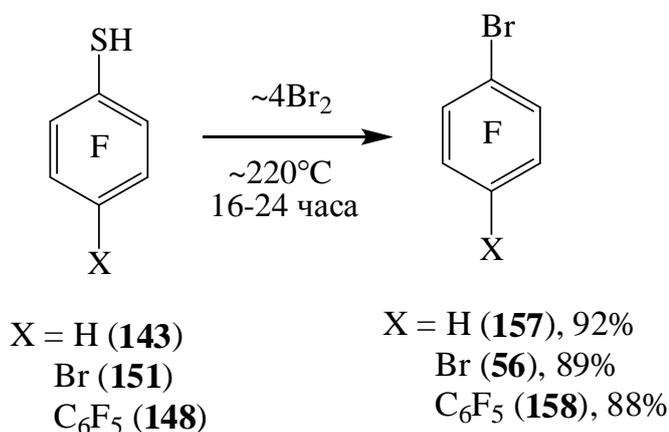
При нагревании дисульфида **141** с бромом при ~220°C также образуется арен **64** с высоким выходом (схема 95).

Схема 95



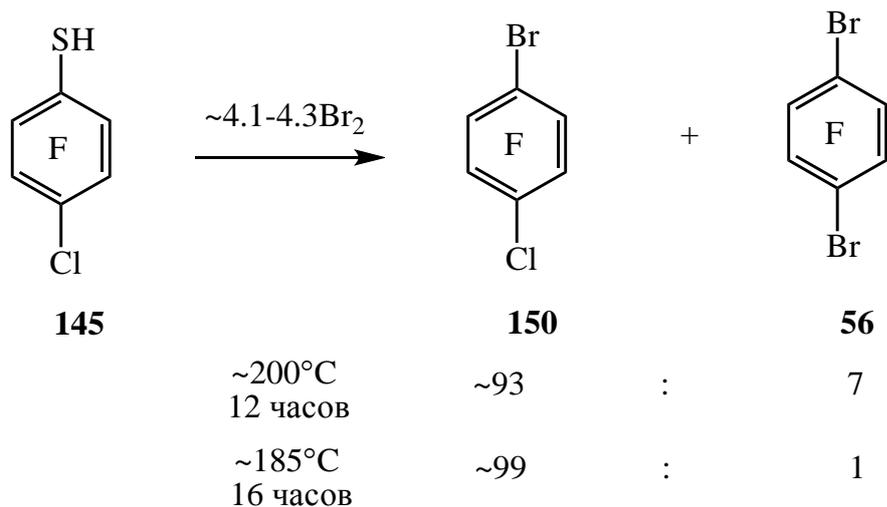
В случае *para*-замещенных тиола **140** тиольная группа также гладко замещается на бром. Так, нагреванием тиола **143** с бромом при ~220°C получен 1-бром-2,3,5,6-тетрафторбензол (**157**). При этом замены атома водорода в кольце атомом брома не наблюдается. Аналогично из тиола **151** получен арен **56**, а из тиола **148** – 4-бромнонафтордифенил (**158**) (схема 96).

Схема 96



При нагревании тиола **145** с бромом при ~200°C наряду с ареном **150** в качестве побочного продукта образуется арен **56** (схема 96) вследствие частичной замены атома хлора на бром. Снижение температуры реакции до ~185°C позволило понизить содержание соединения **56** (схема 97).

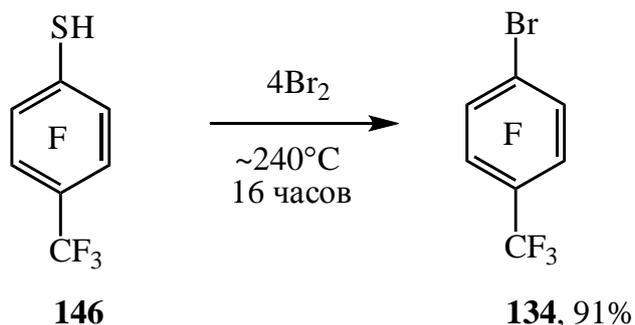
Схема 97



Мольное соотношение продуктов реакции в реакционной смеси, рассчитанное по данным ГЖХ

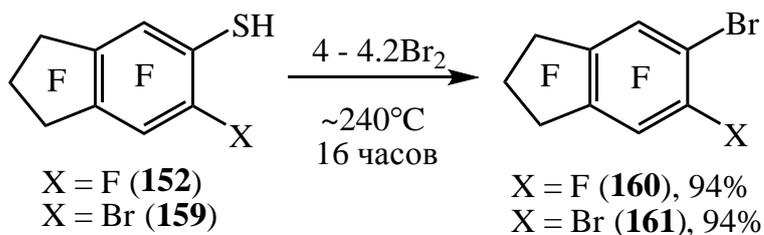
Из тиола **146** и брома в ампуле с высоким выходом получен арен **134** (схема 98).

Схема 98



Аналогично из тиола **152** и 6-бромоктафториндантиола (**159**) получены 5-бромнонафториндан (**160**) и 5,6-диброоктафториндан (**161**) соответственно (схема 99).

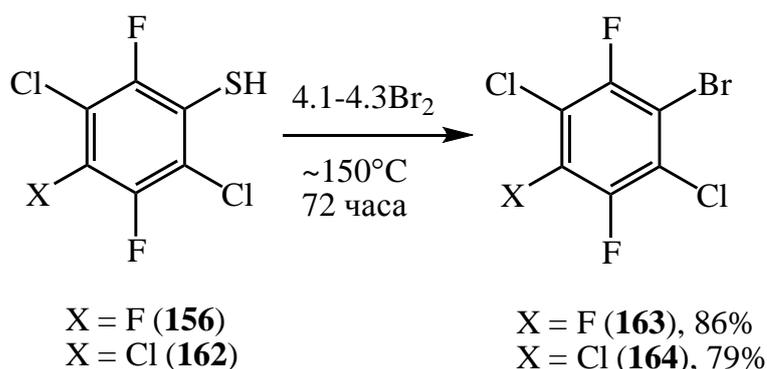
Схема 99



В ампулах варьированием времени и температуры реакции удается синтезировать полифторарены, содержащие в *орто*-положении атомы хлора и брома. Так, при нагревании тиола **156** и 2,5-дифтор-3,4,6-

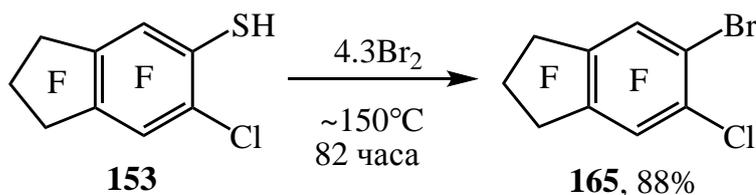
трихлорбензолтиола (**162**) с бромом были получены 1-бром-2,4,5-трифтор-3,6-дихлорбензол (**163**) и 1-бром-2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензол (**164**) (схема 100). При этом в качестве побочных продуктов наблюдалось образование в небольших количествах дибромпроизводных согласно данным ЯМР ^{19}F , ГХ-МС и ГЖХ. Получение исходных тиолов **156** и **162** рассмотрено на стр. 83 и 86 данной работы.

Схема 100



Аналогично, при бромировании тиола **153** был получен 5-бромоктафтор-6-хлориндан (**165**) (схема 101), при этом образование соединения **161** согласно данным ЯМР ^{19}F , ГХ-МС и ГЖХ практически не наблюдалось.

Схема 101

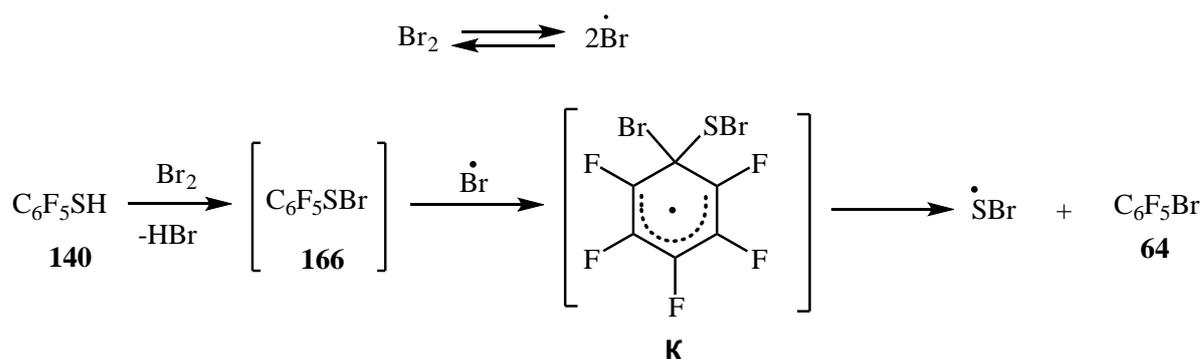


Рассмотрим возможные механизмы замены тиольной группы в полифторарентиолах на атом брома. При этом вначале кажется целесообразным обсудить менее сложный процесс с участием Br_2 .

Замена тиольной группы в полифторарентиолах на атом брома возможно происходит по гомолитическому механизму аналогично замене тиольной группы на атом хлора при сопирилизе полифторарентиолов с хлором (стр 64). В качестве промежуточных продуктов в реакции полифторарентиолов с бромом могли бы образовываться

полифтораренсульфенилбромиды наряду с бис(полифторарен)дисульфидами. Ранее образование пентафторбензолсульфенилбромида (**166**) было постулировано в реакции $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ с бромом в четыреххлористом углероде [104]. По аналогии с превращением дисульфида **141** под действием Cl_2 в сульфенилхлорид **142** (стр. 65) видимо не исключается и превращение бис(полифторарен)дисульфидов под действием брома в промежуточные на пути к бромполифторарену полифтораренсульфенилбромиды. Например, взаимодействие сульфенилбромида **166** с атомом брома с промежуточным образованием радикального σ -комплекса (**К**) и последующим элиминированием серосодержащей функции вероятно приводит к образованию арена **64** (схема 102).

Схема 102



Для реакции тиола **140** с PBr_5 , принимая во внимание, что в кристаллическом состоянии PBr_5 имеет ионную структуру $[\text{PBr}_4]^+\text{Br}^-$ [105], при участии катиона $[\text{PBr}_4]^+$ могло бы происходить образование сульфенилбромида **166**, который, взаимодействуя с тиолом **140**, превращается в дисульфид **141** (схема 103). Образование дисульфида **141** из тиола **140** и PBr_5 без участия сульфенилбромида **166**, видимо, также не исключается. Дисульфид **141** под действием PBr_5 мог бы переходить в сульфенилбромид **166**, аналогично превращению данного дисульфида **141** в сульфенилхлорид **142** в реакции с PCl_5 .

Схема 103

Поскольку энергия аксиальной связи P-Br в PBr_5 меньше энергии связи Br-Br, то можно полагать, что PBr_5 является более эффективным источником атомарного брома, чем Br_2 что, по-видимому, объясняет меньшее время, необходимое для протекания реакции тиола **140** с PBr_5 , чем с Br_2 .

На схеме 104, кроме уравнений 1 и 2, приведено образование Br_2 из PBr_5 и диссоциация Br_2 на атомы брома (уравнения 3, 4) по аналогии с превращением PCl_5 . Такое направление распада PBr_5 , видимо, исключать нецелесообразно.

2.2. Реакции сопирилиза полифторарентиолов в проточной системе с Cl_2 или Br_2

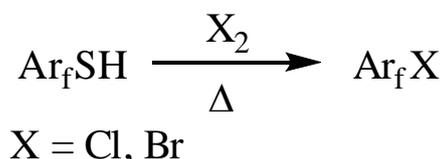
Рассмотренные нами реакции полифторарентиолов с PCl_5 и PBr_5 , а также другими источниками хлора и брома осуществлены в ампулах и в этой связи могут иметь ограниченный технологический интерес вследствие переодичности процесса. Тем не менее эти реакции могут быть использованы в лабораторной практике для получения небольших количеств хлор- и -бромполифтораренов, представляющих интерес в основном в химическом плане. Исходя из этого, нам казалось целесообразным разработать более удобный в технологичном плане метод получения хлор- и -бромполифтораренов из полифторарентиолов и Cl_2 , его источников и Br_2 в проточной системе.

2.2.1. Синтез монохлор- и -бромполифтораренов

Нами показано, что при сопирилизе полифторарентиолов с хлором или бромом в проточной системе при 300-650°C происходит замена тиольной группы атомами хлора или брома с образованием соответствующих галогенсодержащих полифтораренов. При этом процесс протекает с высокой селективностью и выход целевых продуктов в реакциях с хлором (400°C) или

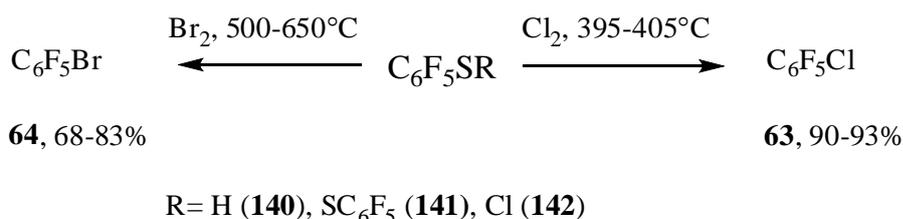
бромом (500°C) достигает 68-95%; получаемый в этих реакциях сырой продукт обладает чистотой 96-99%. Высокая селективность процесса позволяет синтезировать изомерные соединения в индивидуальном виде.

Схема 105



Так, при сопирилизе тиола **140** с Cl₂ или Br₂ получаются соединения **63** или **64**. В аналогичные превращения под действием Cl₂ вступают также дисульфид **141** (оп. 7, табл. 4 (стр. 119)) и сульфенилхлорид **142** (оп. 8, табл. 4 (стр. 119)) (схема 106).

Схема 106



64, 68-83%

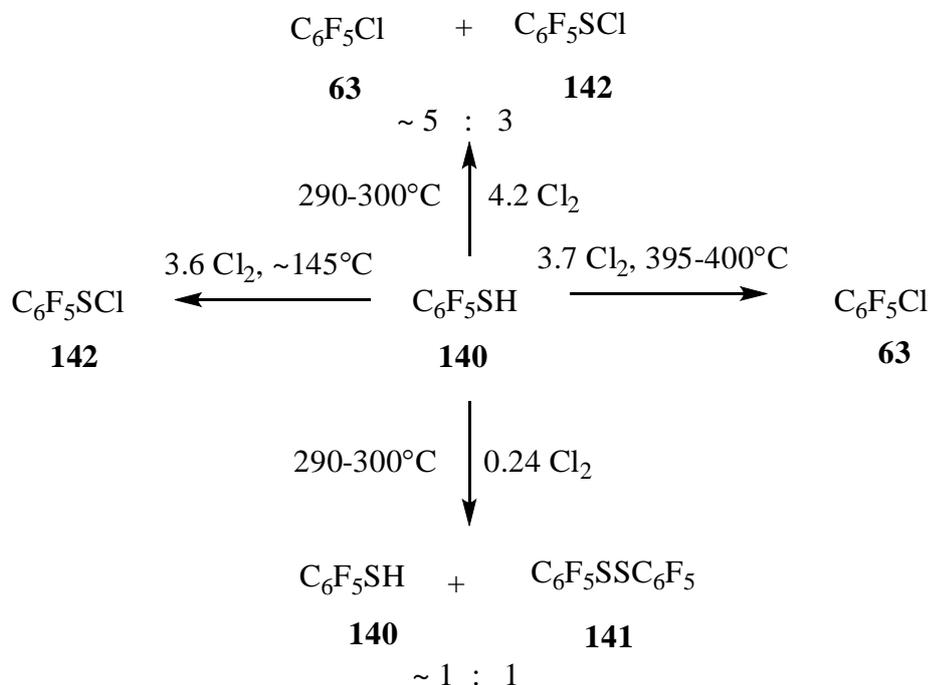
63, 90-93%

При снижении температуры реакции тиола **140** с Cl₂ до ~145°C (оп. 4, табл. 4 (стр. 119)) получается с высоким выходом сульфенилхлорид **142** с небольшой примесью соединения **63**. Ранее в реакциях Cl₂ с тиолом **140** и дисульфидом **141** в мягких условиях (-10 и 20°C соответственно) был получен сульфенилхлорид **142** [107].

В реакции тиола **140** с Cl₂ при 290-300°C (схема 107) с уменьшенным расходом хлора [**140**:Cl₂ ~ 4:1] (оп. 5, табл. 4 (стр. 119)) реакционная смесь содержит непрореагировавший тиол **140** и дисульфид **141** в мольном соотношении ~1:1, наряду со следовыми количествами соединения **63**. В этих условиях, но при соотношении тиола **140** и Cl₂ ~2:1 (оп. 6, табл. 4 (стр. 119)) образуется еще и сульфенилхлорид **142** [мольное соотношение **63**:**142**:**141** ~ 1:4:17]. При дальнейшем увеличении расхода Cl₂ [**140**:Cl₂ ~ 1:4] (оп. 3, табл. 4

(стр. 119)) получается смесь, содержащая соединение **63** в качестве основного продукта, наряду с сульфенилхлоридом **142** [**63:142** ~ 5 : 3].

Схема 107



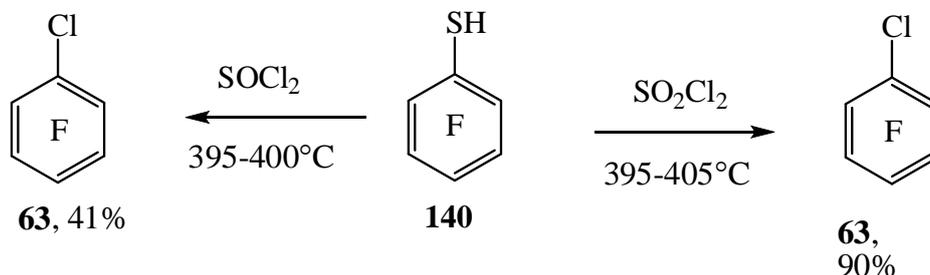
Сульфенилхлорид **142** при пиролизе (395°C) превращается в соединение **63** и дисульфид **141**, а также в меньшей степени в декафтордифенилсульфид и декафтордифенилтрисульфид, согласно данным хроматомасс-спектрометрии. Ранее при $700-750^\circ\text{C}$ (10-13 Па, 3.5 ч) описано образование соединения **63** с количественным элиминированием элементной серы из соединения **142** [107].

Из дисульфида **141** и Cl_2 при $405-410^\circ\text{C}$ с высоким выходом получается соединение **63** (оп. 7, табл. 2 (стр. 119)).

Кроме Cl_2 , в реакциях в газовой фазе могут быть использованы SOCl_2 (опыт на стр. 125) и SO_2Cl_2 (опыт на стр. 125). Реакция тиола **140** с SOCl_2 дает арен **63** с низким выходом по сравнению с реакцией тиола **140** с Cl_2 и SO_2Cl_2 (схема 108). В этой связи использование последних реагентов в реакциях замены тиольной группы в полифторарентиолах на атом хлора является предпочтительным по сравнению с SOCl_2 . Однако, использование

Cl_2 по сравнению с SO_2Cl_2 в проточной системе в практическом отношении представляется более целесообразным.

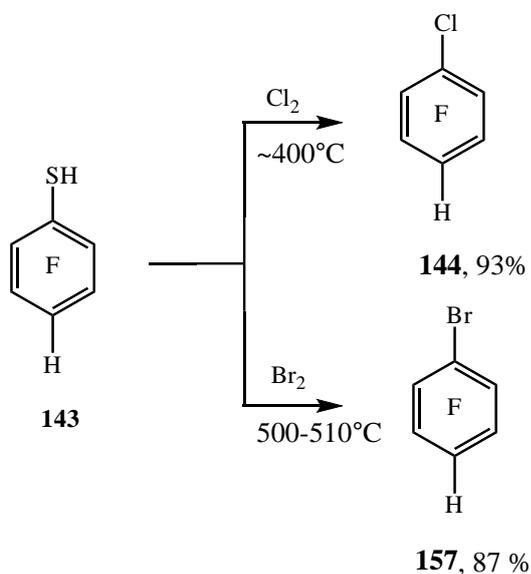
Схема 108



При сопирилизе тиола **140** с бромом максимальный выход соединения **64** достигается при более высокой температуре (500°C , оп. 3 табл. 6 (стр. 122)). Снижение или увеличение температуры реакции тиола **140** с Br_2 приводит к уменьшению выхода целевого продукта (оп. 2, 4, табл. 6 (стр. 122)). С уменьшением количества взятого для реакции Br_2 также снижается выход соединения **64** (оп. 1, табл. 6 (стр. 122)). Из дисульфида **141** и Br_2 при 500°C также получается соединение **64** (оп. 5, табл. 3 (стр. 122)).

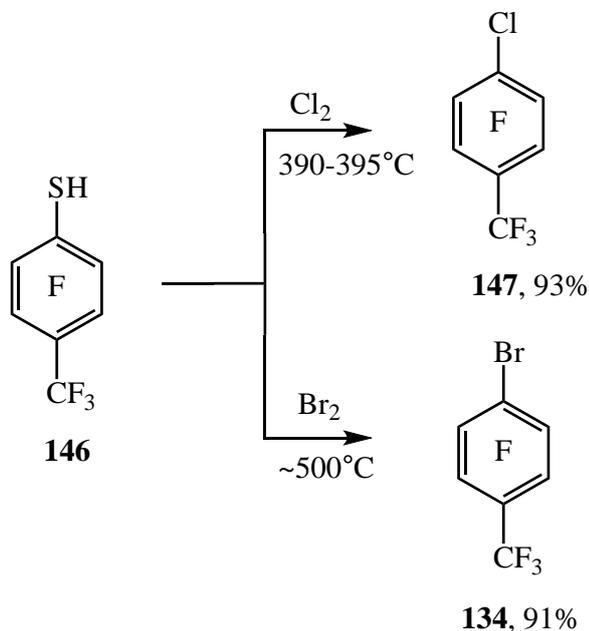
При сопирилизе тиола **143** с Cl_2 или Br_2 гладко получают соответствующие хлор- и бромпроизводные **144** и **157**. При этом замены атома водорода в кольце атомом галогена практически не наблюдается (схема 109).

Схема 109



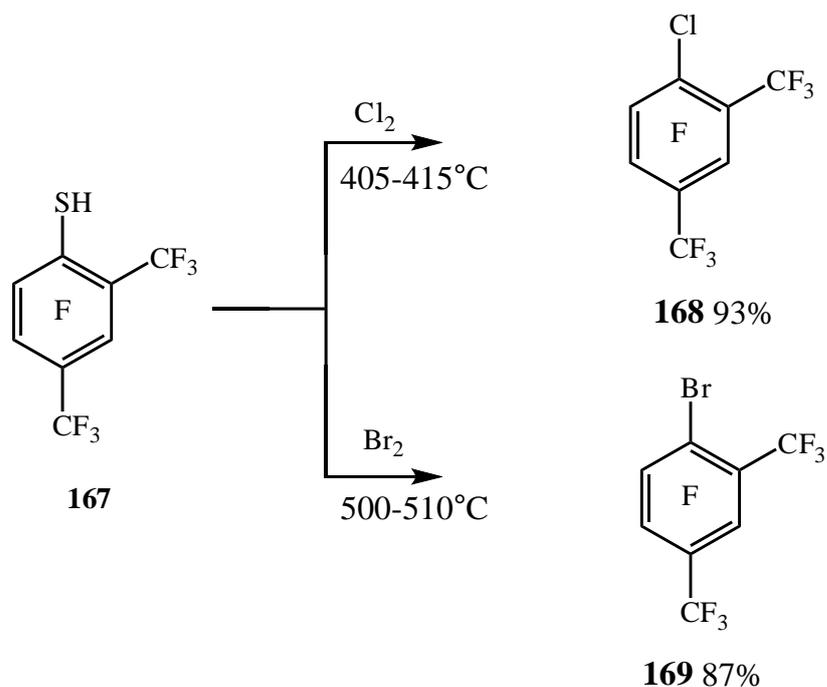
Аналогичные реакции происходят и в случае тиола **146**, приводящие к получению аренов **147** и **134** (схема 110).

Схема 110



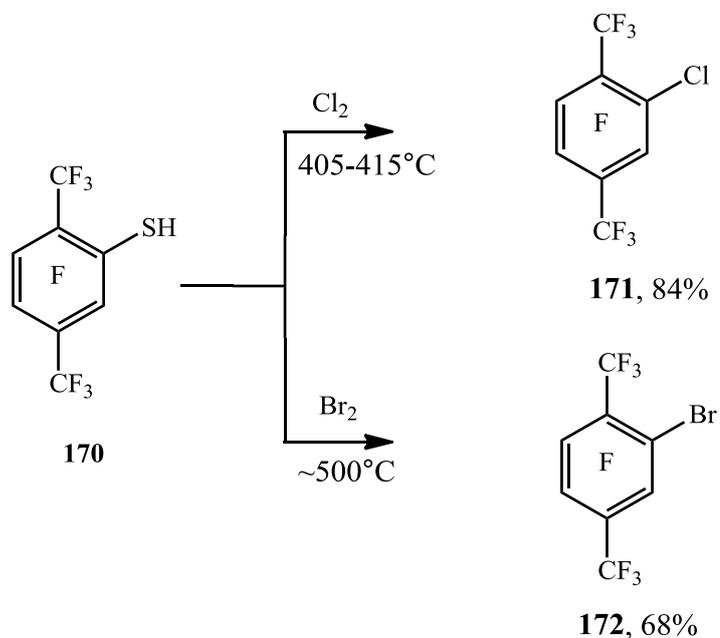
Присутствие группы CF_3 в *орто*-положении к группе SH не препятствует замещению последней атомами хлора или брома. Так, при сопиролизе 2,4-бис(трифторметил)-3,5,6-трифторбензолтиола (**167**) с Cl_2 при $\sim 400^\circ\text{C}$ или Br_2 при $\sim 500^\circ\text{C}$ получают 1,3-бис(трифторметил)-2,4,5-трифтор-6-хлорбензол (**168**) - 1-бром-2,4-бис(трифторметил)-3,5,6-трифторбензол (**169**) с высокими выходами (схема 111).

Схема 111



Аналогично, при хлорировании 2,5-бис(трифторметил)-3,4,6-трифторбензолтиола (**170**) образуется 1,4-бис(трифторметил)-2,3,5-трифтор-6-хлорбензол (**171**), а при бромировании - 2,5-бис(трифторметил)-1-бром-3,4,6-трифторбензол (**172**) (схема 112).

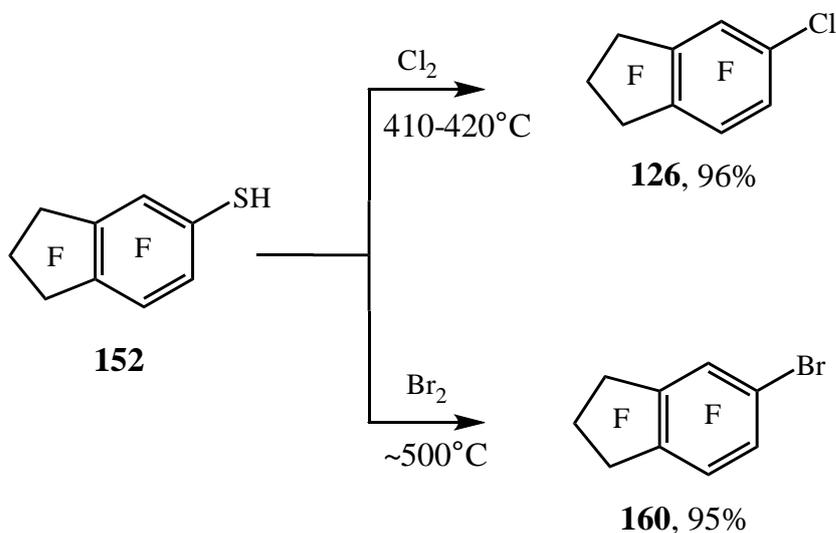
Схема 112



В качестве аналога перфтор-орто-ксилола нами был использован перфториндан. Показано, что при сопиролизе 5-нонафториндантиола **152** при

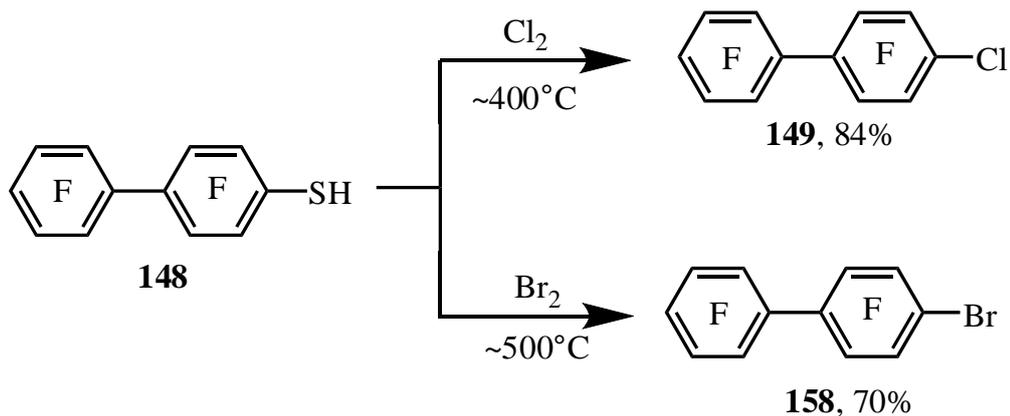
400°C с Cl₂ получается соединение **126**, а с Br₂ при 500°C – соединение **160** (схема 113).

Схема 113



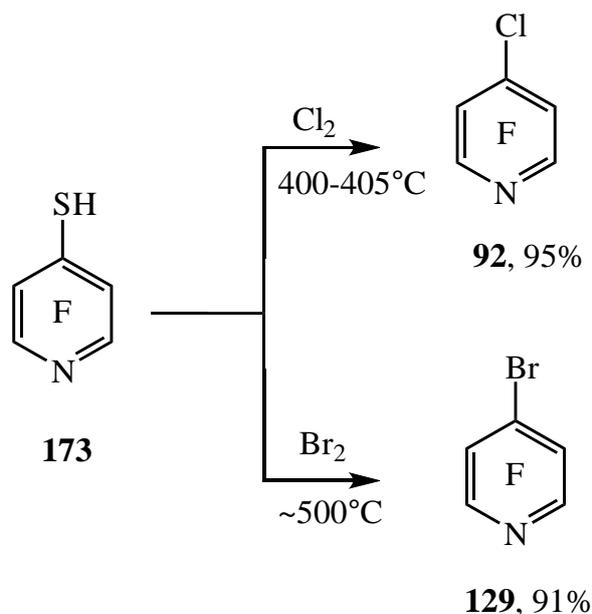
С целью распространения данного процесса на полифторированные производные дифенила были исследованы реакции 4-нонафтордифенилтиола (**148**) с хлором и бромом. При сопирилизе тиола **148** с Cl₂ при 400°C был получен арен **149**, а с Br₂ при 500°C - арен **158** (схема 114).

Схема 114



Примером подобного превращения в гетероаренах являются реакции сопирилиза 4-тетрафторпиридинтиола (**173**) с Cl₂ или Br₂, приводящие к получению производных пиридина **92** и **129** (схема 115).

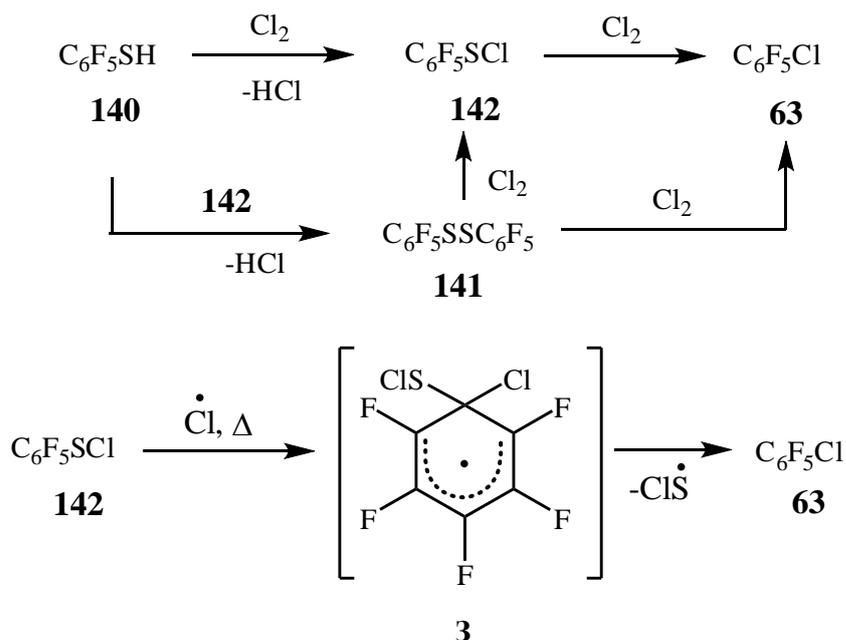
Схема 115



2.2.2. О механизме реакции сопирилиза полифторарентиолов с хлором или бромом

На основании приведенных выше данных по сопирилизу тиола **140** с Cl_2 в различных условиях можно предложить схему образования соединения **63** (схема 116). Первоначально тиол **140** под действием Cl_2 превращается в сульфенилхлорид **142**. Последний затем с Cl_2 дает соединение **63**. Сульфенилхлорид **142** в присутствии тиола **140** может образовывать дисульфид **141** [108], который под действием Cl_2 также превращается в соединение **63**. При этом согласно [57] можно было бы ожидать, что из дисульфида **141** с Cl_2 вначале получается сульфенилхлорид **142**. Последний, таким образом, может оказаться промежуточным продуктом на пути к соединению **63** из тиола **140** и дисульфида **141**. При этом, однако, прямые замены групп HS и $\text{C}_6\text{F}_5\text{SS}$ атомами хлора в соединениях **140** и **141** не могут быть полностью исключены.

Схема 116



Ранее были предложены подобные схемы образования RSCl и RSSR из RSH и Cl₂ [109]. Замена серосодержащей функции атомами хлора и брома при высоких температурах, по-видимому, включает промежуточное образование радикального σ-комплекса **3** и его бромсодержащего аналога с последующим отщеплением серосодержащей функции. Пример превращения декафтордифенилдисульфида под действием бромоводорода в пентафторбензолсульфенилбромид [104] может служить основанием для предположения об аналогичных превращениях полифтордиарилдисульфидов в полифтораренсульфенилбромиды под действием HBr в условиях данной реакции. Полифтораренсульфенилбромиды могли бы также образовываться наряду с полифтордиарилдисульфидами при действии брома на полифторарентиолы.

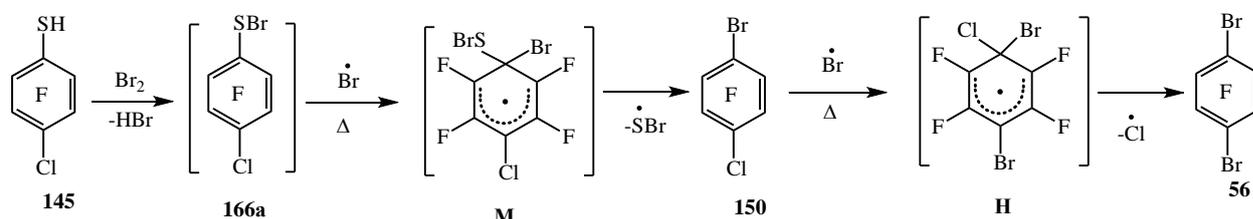
Аналогичные схемы замены серосодержащей функции атомами хлора и брома могут быть предложены для превращения других полифторарентиолов.

Замещению групп RS в Ar_fSR (R = H, SCl, SAr_f) атомом хлора не противоречат данные по энергиям связей C-X для соединений C₆H₅X, где X = SH (85.5 ккал·моль⁻¹), F (117 ккал·моль⁻¹), Cl (93.8 ккал·моль⁻¹), H (109.3 ккал·моль⁻¹), CF₃ (107.2 ккал·моль⁻¹) [103]. При этом наименее прочной

является связь C-S. Менее очевидно сравнение с величиной энергии связи C-Br (71 ккал·моль⁻¹) для C₆H₅Br [103]. Возможно, что в образовании полифторбромаренов играет роль замещение групп BrS и Ar_fSS атомом брома, если предположить уменьшение энергии связи C_{Ar}-SX (X = Br, S-Ar_f) под влиянием X по сравнению с энергией связи C_{Ar}-SH. Так, при переходе от бензолтиола к метилтиобензолу и дифенилсульфиду наблюдается тенденция к уменьшению энергии связи C_{Ar}-S [103]. Отмечено образование более резонансно стабилизированного метилдисульфидного радикала CH₃SS[•], чем метилтиильного радикала CH₃S[•], а также большая реакционная способность радикала [•]SH по сравнению с радикалом [•]S₂H [96].

Замена атомов хлора на бром в реакциях хлорполифторарентиолов с Br₂, видимо, также происходит по гомолитическому механизму (схема 117). При этом замена тиольной группы на бром происходит легче, чем атомов хлора на бром.

Схема 117



Можно полагать, что в случае образования радикального σ-комплекса **N** для замены более прочной связи C-Cl (E=93.8 ккал/моль [103]) требуется более высокая температура (450-550°C) (стр. 76). Вероятно, что в реакции соединения **145** с бромом лимитирующей стадией превращения сульфенилбромида **166a** в соединение **150** под действием атома брома является стадия образования радикального σ-комплекса **M**, а в случае образования радикального σ-комплекса **N** лимитирующая стадия – вторая с элиминированием атома хлора (схема 117).

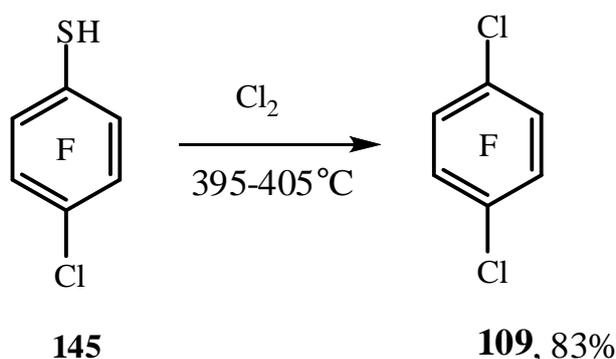
В какой-то мере видимо не может быть исключена замена атома хлора на бром в соединении **145**, с последующим замещением тиольной группы на атом брома в промежуточном тиоле **151**. Этот вопрос требует отдельного исследования.

2.2.3. Синтез дихлор-, бромхлор- и дибромсодержащих полифторароматических соединений

Рассмотренный выше сопирилиз полифторарентиолов с Cl_2 или Br_2 в проточной системе продемонстрировал привлекательные синтетические возможности для получения хлор- и бромполифтораренов. В этой связи казалось целесообразным распространить данный метод на синтез дихлор-, бромхлор- и дибромсодержащих полифторароматических соединений.

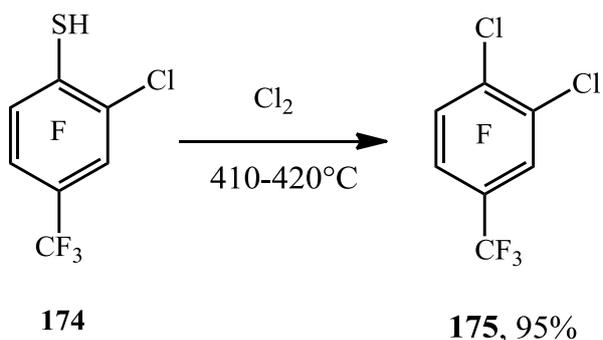
Так при сопирилизе тиола **145** с Cl_2 в проточной системе был получен арен **109** с высоким выходом (схема 118).

Схема 118



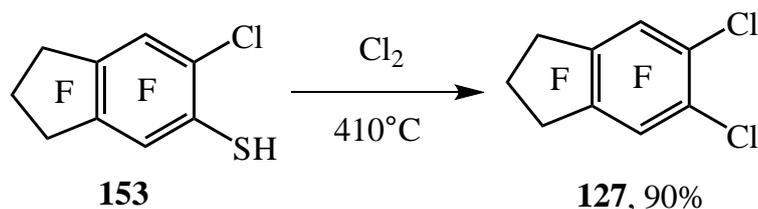
Аналогично в реакции 4-трифторметил-3,4,5-трифтор-6-хлорбензолтиола (**174**) с хлором получен с хорошим выходом 1-трифторметил-2,3,6-трифтор-4,5-дихлорбензол (**175**) (схема 119).

Схема 119



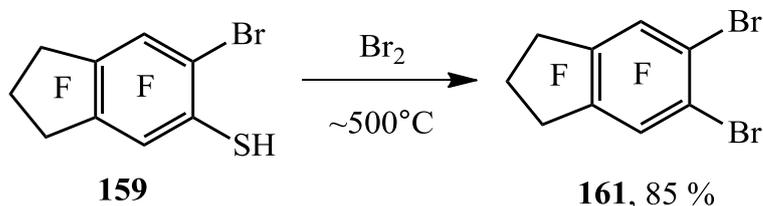
Тиол **153** под действием Cl_2 гладко превращен в арен **127** (схема 120).

Схема 120



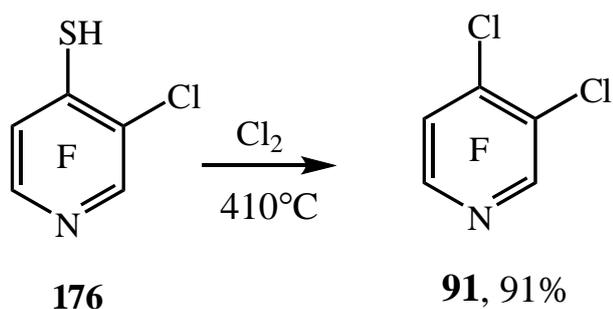
Аналогично из тиола **159** и Br_2 получен с хорошим выходом арен **161** (схема 121).

Схема 121



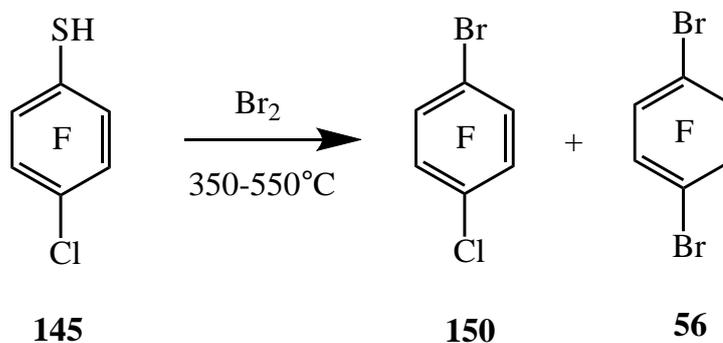
С целью распространения данного процесса на синтез полифторхлорпиридинов нами в качестве примера осуществлено превращение 2,3,6-трифтор-5-хлорпиридин-4-тиола (**176**) под действием хлора в соединение **91** с высоким выходом (схема 122).

Схема 122



Для получения полифторгалогенаренов, содержащих в своей структуре одновременно атомы хлора и брома, был исследован сопирилиз тиола **145** с Br_2 (схема 123).

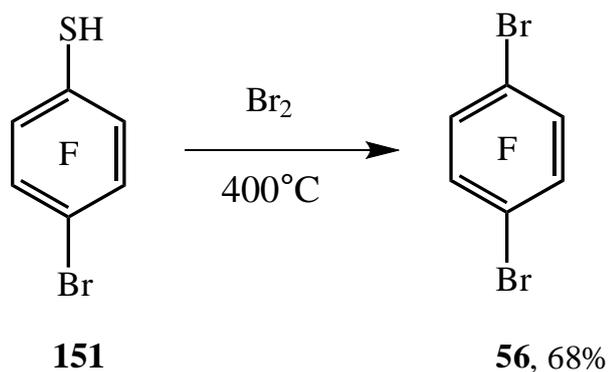
Схема 123



Показано, что сопирилиз тиола **145** с Br_2 при 450°C приводит к образованию бензола **150** с выходом 61% (оп. 2, табл. 7 (стр. 123)). Однако процесс осложнен частичной заменой атома хлора на бром с образованием дибромпроизводного **56** (мольное отношение **150** : **56** – ~76 : 24). При снижении температуры реакции до 350°C содержание соединения **150** в смеси увеличивается (оп. 1, табл. 7 (стр. 123)) (мольное отношение **150** : **56** – ~97: 3). В то же время при 550°C соединение **56** становится преобладающим продуктом (мольное отношение **150** : **56** – ~24 : 76) (оп. 3, табл. 7 (стр. 123)). Повышение температуры пиролиза до 650°C (оп. 4, табл. 7 (стр. 123)) приводит к сильному осмолению и снижению выхода реакционной смеси.

Соединение **56** также может быть получено из тиола **151** при его сопирилизе с бромом (схема 124).

Схема 124

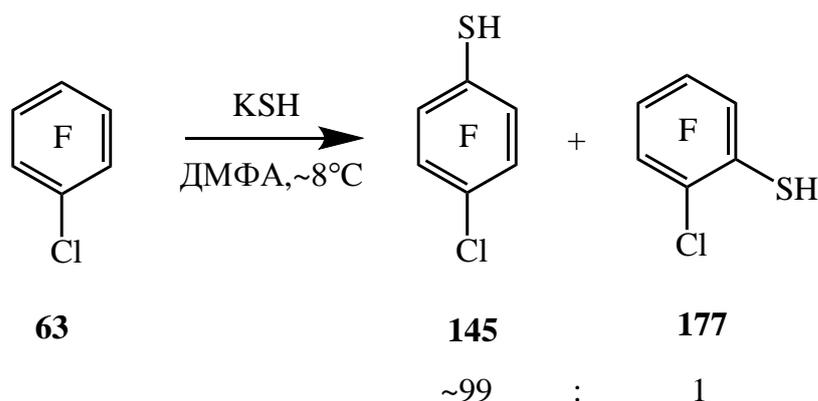


2.3.4. Синтез 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-дихлорбензола (**116**).

Дихлорпроизводные полифтораренов, полученные сопирилизом хлорполифторарентиолов с Cl_2 , содержат атомы хлора в *para*- и *ortho*-положениях. Среди орто-дихлорпроизводных бензольного ряда практически недоступным является 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-дихлорбензол (**116**). Это соединение можно было бы синтезировать сопирилизом 3,4,5,6-тетрафтор-2-хлорбензолтиола (**177**) с Cl_2 , однако, соединение **177** является недоступным.

Так, в реакции нуклеофильного замещения арена **63** с KSH образуется смесь изомерных тиолов **145** и **177**, в которой соединение **177** содержится в незначительных количествах (мольное соотношение **145** : **177** ~99 : 1, стр. 99) (схема 125).

Схема 125

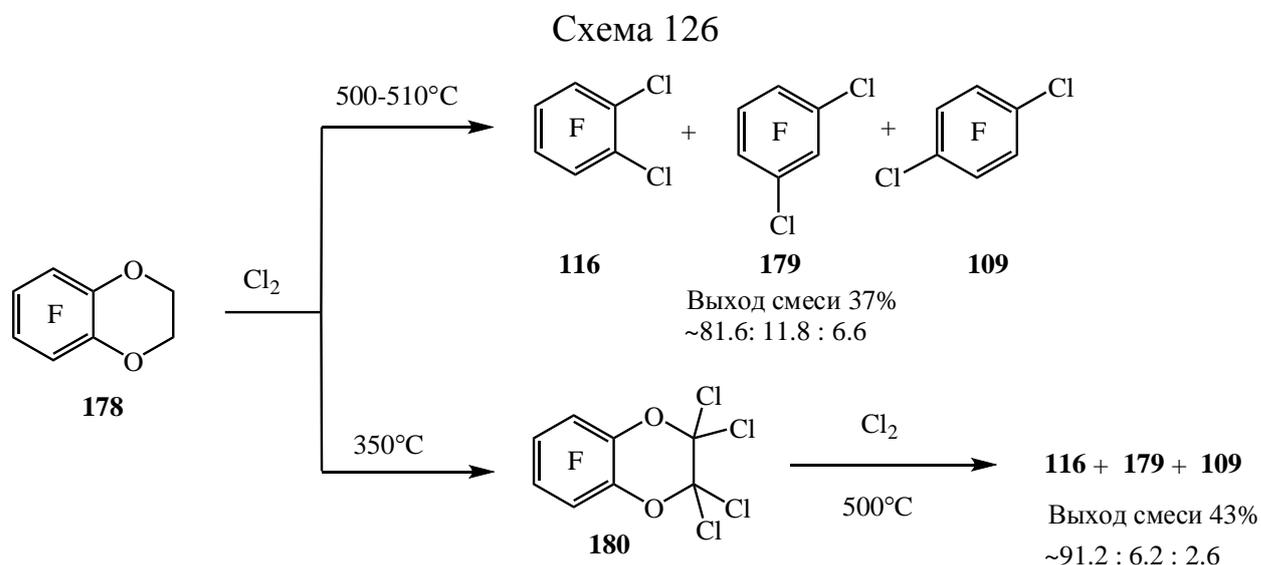


Мольное соотношение продуктов реакции в реакционной смеси, рассчитанное по данным ГЖХ

Для получения соединения **116** нами использована возможность образования арена **63** при хлорировании анизолла **107** [110]. В этой связи мы

предприняли попытку синтезировать арен **116** сопиролизом синтетически доступного 5,6,7,8-тетрафтор-1,4-бензодиоксана (**178**) с Cl₂.

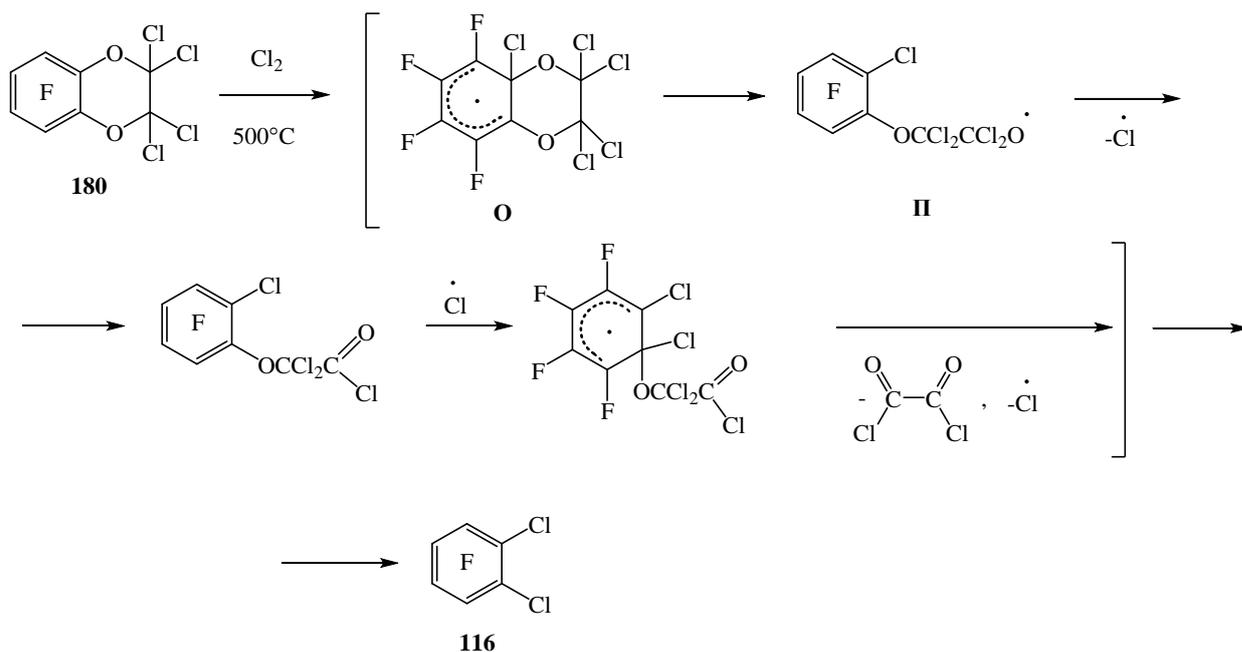
Действительно, как оказалось, при сопиролизе бензодиоксана **178** с Cl₂ при 500-510°C в качестве основного продукта образуется соединение **116** с выходом 27% (оп. 1, табл. 1 (стр. 97)). При этом реакционная смесь содержала заметные примеси (~18%) изомерных тетрафтордихлорбензолов (1,2,3,5-тетрафтор-4,6-дихлорбензол (**179**) и **109** соответственно). При снижении температуры до 350°C основным продуктом реакции является 5,6,7,8-тетрафтор-2,2,3,3-тетрахлор-1,4-бензодиоксан (**180**). Последний при сопиролизе с Cl₂ при 500°C даёт в основном соединение **116** (оп. 2, табл. 1 (стр. 97)). В этой связи не исключено, что при образовании арена **116** из бензодиоксана **178** и Cl₂ вначале происходит хлорирование последнего до тетрафторпроизводного **180**, из которого в реакции с Cl₂ уже и образуется арен **116**. Пиролиз не полностью хлорированных производных соединения **178** с Cl₂ не изучался (схема 126).



Соотношения продуктов реакций приведены согласно данным ЯМР ¹⁹F

Ранее соединение **180** было получено хлорированием бензодиоксана **178** под действием ультрафиолетового облучения при ~120°C [111]. Реакция тетрафторпроизводного **180** с хлором при 500°C с образованием арена **116**, по-видимому, протекает по радикальному механизму (схема 127).

Схема 127



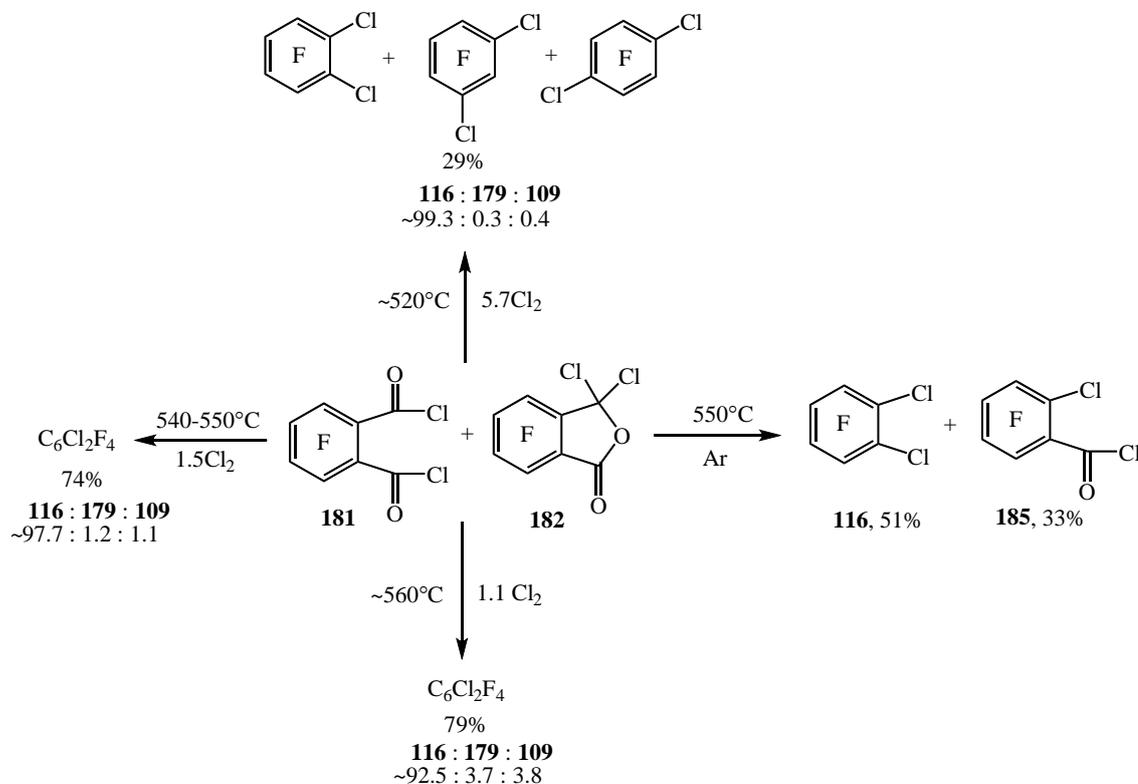
Можно предположить, что соединение **180** при взаимодействии с атомом хлора образует радикальный σ -комплекс **O** с последующим его превращением в радикал **II**, из которого с помощью элиминирования атома хлора мог бы образоваться хлорангидрид тетрафтор-2-хлорфеноксидихлоруксусной кислоты. Последний под действием хлора в конечном итоге даёт соединение **116**. Ранее наблюдалось преимущественное элиминирование атомов хлора из радикалов $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{O}^\bullet$ и $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{O}^\bullet$ с образованием $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ и $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ соответственно [112].

Поскольку выход арена **116** из бензодиоксана **178** оказался невысоким (27%), то представлялось целесообразным синтезировать арен **116** другим путем. С этой целью нами осуществлен сопиролиз смеси дихлорангидрида 3,4,5,6-тетрафторфталевого ангидрида (**181**) и, по-видимому, 4,5,6,7-тетрафтор-3,3-дихлорфталида (**182**) (согласно данным ЯМР ^{19}F и хроматомасс-спектрометрии) с Cl_2 . Смесь соединений **181** и **182** была получена в результате нагревания смеси тетрафторфталевого ангидрида (**183**) и тетрафторфталевого ангидрида (**184**) с PCl_5 аналогично работе [113].

При реакции смеси соединений **181** и **182** с Cl_2 при $540\text{--}550^\circ\text{C}$ [(**181**+**182**): $\text{Cl}_2 \sim 1:1$] в проточной системе в качестве основного продукта

реакции было получено соединение **116** с выходом 72% (оп. 3, табл. 1 (стр. 97)) (схема 128), содержащее меньшее количество примесей аренов **109** и **172** по сравнению с реакцией хлорирования бензодиоксана **178**. С увеличением температуры реакции смеси веществ **181** и **182** с Cl_2 до 560°C увеличивается содержание примесей аренов **109** и **179** (оп. 5, табл. 1 (стр. 97)). При снижении температуры реакции до 520°C количество образующихся аренов **109** и **179** снижается ($<1\%$), при этом уменьшается и выход соединения **116** ($\sim 30\%$, (оп. 4, табл. 1 (стр. 97))), несмотря на увеличенное количество хлора. В этих условиях в заметном количестве образуется хлорангидрид 2-хлортетрафторбензойной кислоты (**185**). При пиролизе смеси аренов **181** и **182** при 550°C в отсутствие хлора также получается соединение **116** (выход $\sim 51\%$) наряду с незначительным количеством изомеров **109** и **172** ($\sim 1\%$). При этом в заметном количестве получается соединение **185** ($\sim 33\%$). Реакционная смесь содержит также исходное соединение **181** ((оп. 6, табл. 1 (стр. 97)).

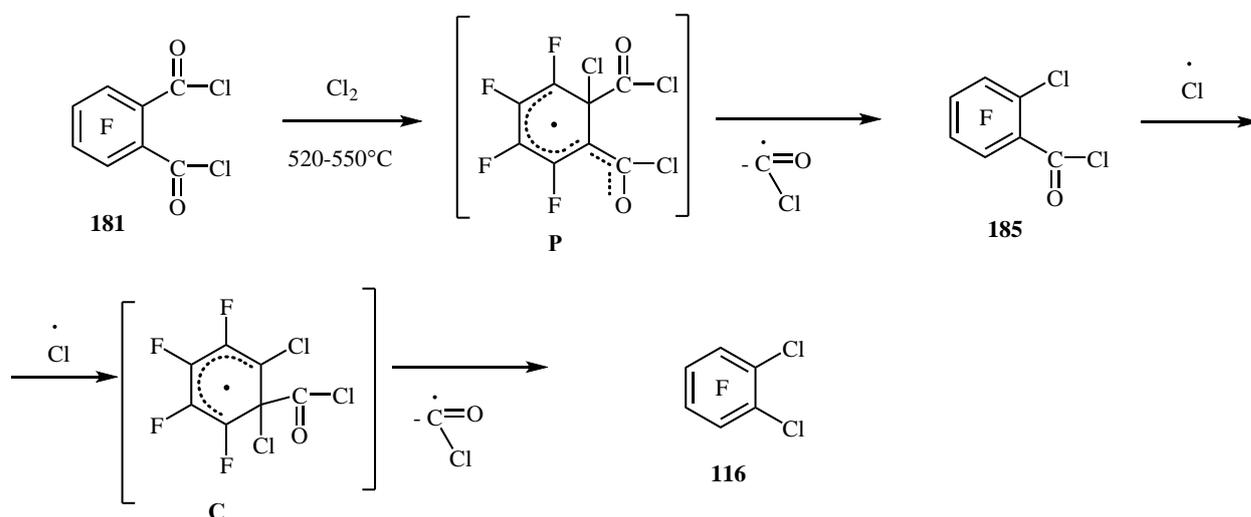
Схема 128



Образование соединения **116** в реакции смеси аренов **181** и **182** с Cl_2 , по-видимому, включает процесс радикального характера. На схеме 129

представлен один из возможных вариантов превращения соединения **181** в **116**.

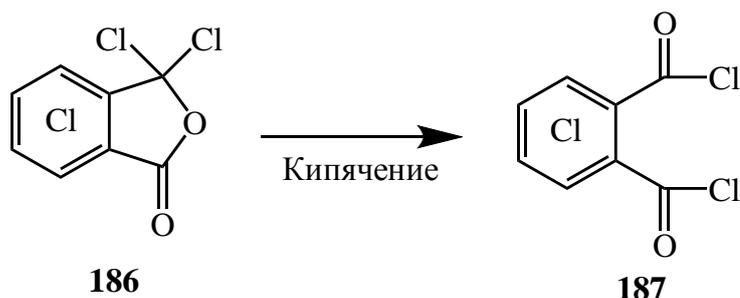
Схема 129



Можно предположить, что соединение **181** при взаимодействии с атомом хлора образует радикальный σ -комплекс **P**, который элиминирует хлорформильный радикал и образует соединение **185**. Ранее хлорформильный радикал был зафиксирован в реакции атома хлора с CO [114]. В то же время хлорформильный радикал может легко диссоциировать благодаря низкой теплоте диссоциации связи $\text{Cl}-\text{CO}$ [115]. Образование соединения **116** из **185** также, по-видимому, происходит с участием промежуточного радикального σ -комплекса **C**.

Превращение фталида **182** в арен **116** может быть представлено аналогичным образом. При этом нельзя исключить его термическую изомеризацию в соединение **181** аналогично изомеризации, например, гексахлорфталида (**186**) в дихлорангидрид тетрахлорфталевой кислоты (**187**) [116] (схема 130).

Схема 130



Соединения **181** и **182** при пиролизе сами могут быть источниками атомарного хлора, поскольку из них при $\sim 550^\circ\text{C}$ в токе Ar получается арен **116**. Однако выход последнего в этом случае ниже, чем в реакции соединений **181** и **182** с Cl_2 при этой температуре. В какой-то степени, возможно, это обусловлено более высокой энергией связи C-Cl (например, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})-\text{Cl}$ $70.9 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ [103]) по сравнению со связью Cl-Cl ($57 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ [103]) и образованием при гомолизе Cl_2 атома хлора с более высокой концентрацией, чем при пиролизе соединений **181** и **182**.

Кроме того, в реакциях соединений **181** и **182** с хлором и в его отсутствии не может быть исключен вклад термического декарбонилирования [117].

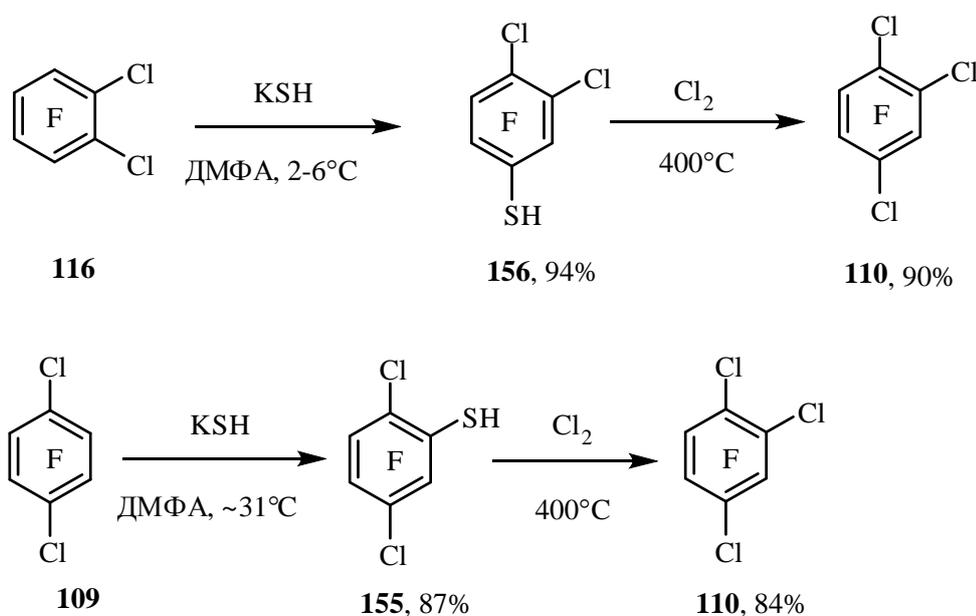
2.3.5. Синтез 1,2,4-трифтортрихлорбензола (**110**)

Арен **110** в течение длительного времени являлся малодоступным соединением. Так, в реакции гексахлорбензола (**137**) с KF была получена смесь изомерных трифтортрихлорбензолов с выходом $\sim 12\%$ соответственно [24, 73], в которой основной компонентой является 1,3,5-трифтортрихлорбензол ($\sim 69\%$), наряду с 1,2,3- и 1,2,4-изомерами ($\sim 18\%$ и 13% соответственно). В индивидуальном виде из этой смеси выделяют только 1,3,5-трифтортрихлорбензол [24]. Ранее арен **110** был синтезирован (выход 11%), наряду с другими продуктами замены атомов хлора на фтор, взаимодействием 3,3,6,6-тетрафтор-1,2,4,5-тетрахлорциклогексадиена с KF при 525°C [118]. Соединение **110** получали бромированием 1,2,4-трифторбензола (**45**) до 1,2,4-трибромтрифторбензола (**47**) с

последующей заменой атомов брома на хлор [24]. Однако, получение арена **110** из соединения **45** этим методом [24] представляется довольно трудоёмким, поскольку базируется на труднодоступном бензоле **45**; последний получают многостадийным путём с использованием реакции Бальца-Шимана [119, 120].

Соединение **116** было использовано для синтеза арена **110**. С этой целью в арен **116** под действием KSH была введена тиольная группа в положение 4 (схема 130). При этом наблюдаемая ориентация согласуется с найденной ранее в реакции соединения **116** с метилатом натрия [121]. Последующая замена тиольной группы в синтезированном тиоле **156** на хлор сопирилизом соединения **156** с Cl₂ при ~400°C в проточной системе позволила получить арен **110** с выходом 90%. Соединение **109** также было использовано для получения арена **110**. В реакции соединения **109** с KSH был получен тиол **155**, из которого при сопирилизе с Cl₂ синтезирован арен **110** с выходом 84% (схема 131).

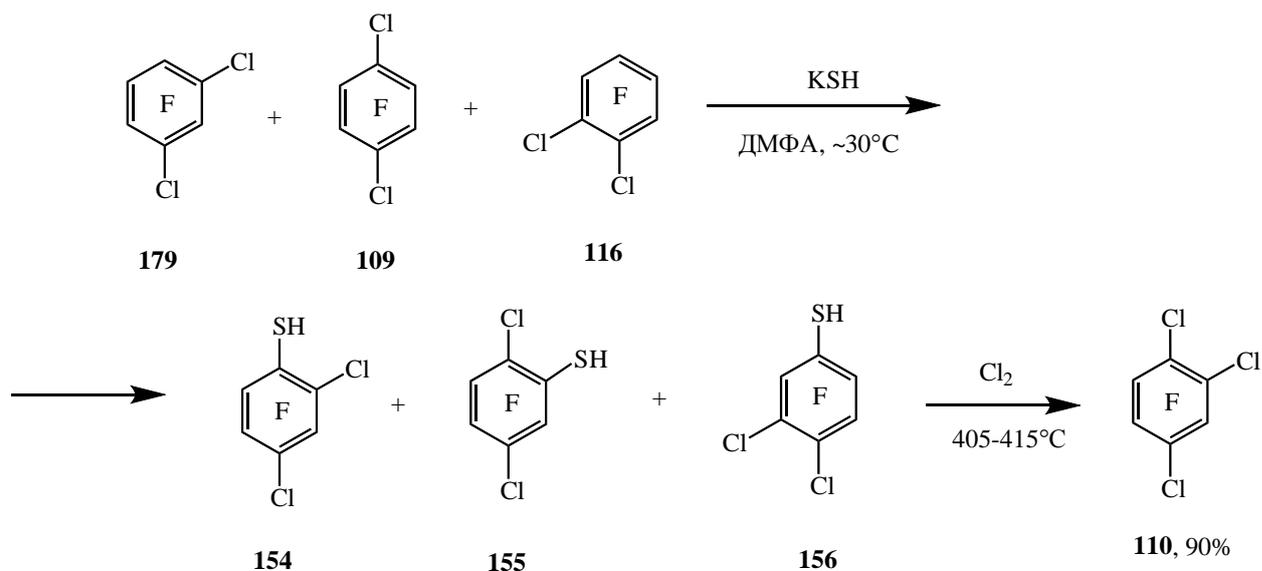
Схема 131



Однако учитывая, что для синтеза арена **110** необходимы соединения **155** или **156**, нам казалось целесообразным разработать более удобный в

практическом отношении метод получения арена **110**. С этой целью была использована техническая смесь изомерных тетрафтордихлорбензолов, образующаяся в реакции арена **137** с KF [73, 24]. Практическое применение этой смеси ограничено лишь дополнительным синтезом из неё соединений **124** и **63**. Мы использовали смесь, содержащую изомерные соединения **179**, **116** и **109** в соотношении ~67:20:13 (по данным ЯМР ^{19}F). На основании полученных результатов по ориентации нуклеофильного замещения соединений **116** и **109** в реакции с KSH, а также литературных данных по ориентации в реакции замещения соединения **179** с метилатом натрия [121] следовало ожидать образования тиола **154** наряду с изомерными тиолами **155** и **156** из смеси соединений **179**, **116** и **109** и KSH. При сопиролизе смеси тиолов **154**, **155** и **156** с Cl_2 должно образовываться соединение **110** практически в качестве единственного продукта. Действительно, при действии KSH на смесь тетрафтордихлорбензолов получают соединения **154**, **155** и **156** в соотношении ~69:12:19, по данным ЯМР ^{19}F . Данное соотношение близко к соотношению изомерных тетрафтордихлорбензолов в исходной смеси. После перегонки получена фракция, содержащая соединения **154**, **155** и **156** в соотношении ~70:14:16 (данные ЯМР ^{19}F), которую использовали для хлорирования. При хлорировании этой смеси тиолов при 405–415°C с высоким выходом (90%) получается арен **110** (схема 132).

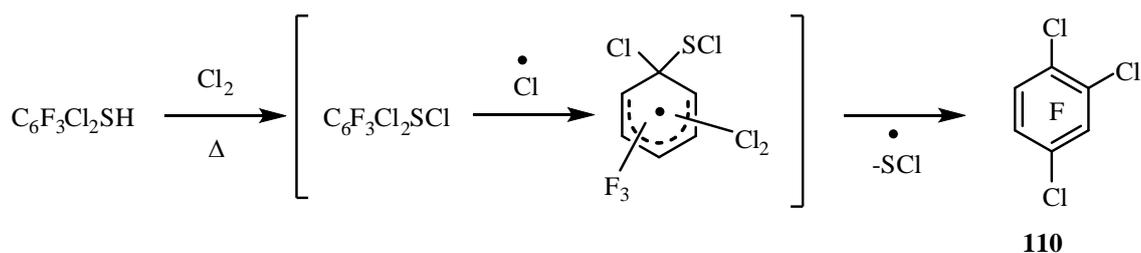
Схема 132



Выход смеси тиолов 90%

Замена тиольной группы на хлор в соединениях **154**, **155** и **156** может быть представлена через промежуточное образование изомерной смеси трифтордихлорбензолсульфенилхлоридов, аналогично рассмотренному выше на стр. 71, образованию полифторхлораренов при сопирилизе полифторарентиолов с Cl_2 (схема 133).

Схема 133



ГЛАВА 3. РЕАКЦИИ 1,2,4-ТРИФТОРТРИХЛОРБЕНЗОЛА С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Среди трифтортрихлорбензолов наиболее изученным является 1,3,5-трифтортрихлорбензол. Например, в данном соединении осуществлена замена атомов хлора на водород с помощью Cu и H_2O [122], Zn в ДМФА как

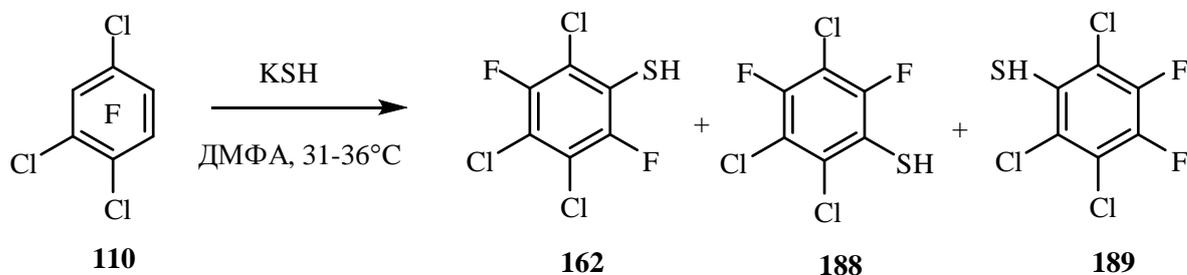
в присутствии, так и в отсутствии воды [123], а также проведено нуклеофильное замещение атомов фтора под действием гидразина в спирте [124], азида натрия в ДМСО [125] и КОН в *трет*-бутиловом спирте [126]. Из данного арена получены литий- [127], магний- [128] и цинкорганические соединения [123]. При этом 2,4,6-трифтор-3,5-дихлорфениллитий был использован для введения в Pt- и Pd-комплексы 2,4,6-трифтор-3,5-дихлорфенильных групп в качестве лигандов [129], а также в реакциях с соединениями Ni [127].

Сведения о химических превращениях соединения **110** весьма ограничены. Для соединения **110**, находящегося в смеси трифтортрихлорбензолов, описана замена атомов хлора на фтор под действием KF [130], а также реакции гидрогенолиза с заменой атомов хлора на водород с помощью Cu и H₂O [122], Zn в ДМФА как в присутствии, так и в отсутствии воды [123].

Доступность соединения **110** в результате проведения реакции сопирилиза смеси трифтордихлорбензолтиолов **154**, **155** и **156** с Cl₂ в проточной системе позволила осуществить реакции этого арена с нуклеофильными реагентами.

Нами показано, что при взаимодействии соединения **110** с KSH получен тиол **162** с выходом 91%, при этом изомеры **188** и **189**, согласно данным ЯМР ¹⁹F, образовались в очень небольших количествах (схема 134).

Схема 134

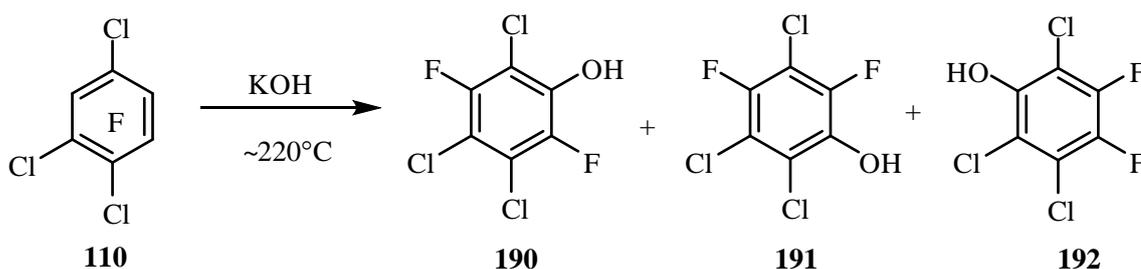


Выход смеси 91%

Соотношение **162** : **188** : **189** ~ 99 : <0.5 : <0.5
по данным ЯМР ¹⁹F

В то же время попытка введения в арен **110** гидроксильной группы с целью получения 2,5-дифтор-3,4,6-трихлорфенола (**190**) нагреванием арена **110** с водным раствором КОН при $\sim 220^\circ\text{C}$ в течение 5 суток привела к низкой конверсии исходного соединения **110** ($\sim 25\%$). При этом, наряду с соединением **190**, образовывались его изомеры **191** и **192**. Суммарный выход полифторхлорфенолов **190**, **191** и **192** составил $\sim 13\%$ (схема 135).

Схема 135

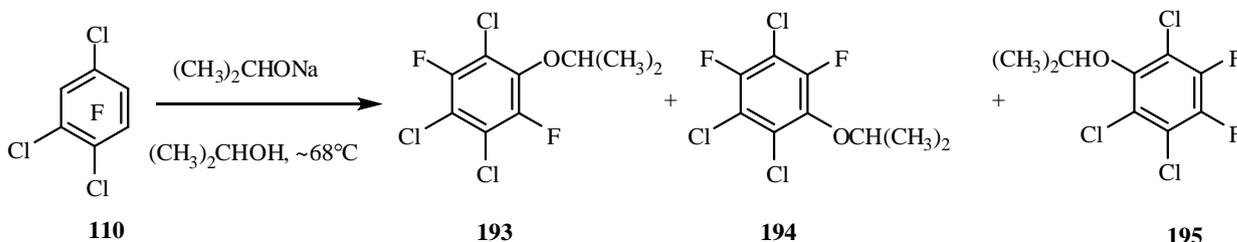


Выход $\sim 13\%$

Соотношение **190** : **191** : **192** ~ 82 : 6 : 13
по данным ЯМР ^{19}F

В отличие от этой реакции взаимодействие соединения **110** с $\text{NaOCH}(\text{CH}_3)_2$ в изопропиловом спирте происходит в мягких условиях, приводя преимущественно к 1-изопропокси-2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензолу (**193**), а также небольших количеств других изомеров - 1-изопропокси-2,4-дифтор-3,5,6-трихлорбензолу (**194**) и 1-изопропокси-3,4-дифтор-2,5,6-трихлорбензолу (**195**). Общий выход изопропоксипроизводных – 91% (схема 136).

Схема 136

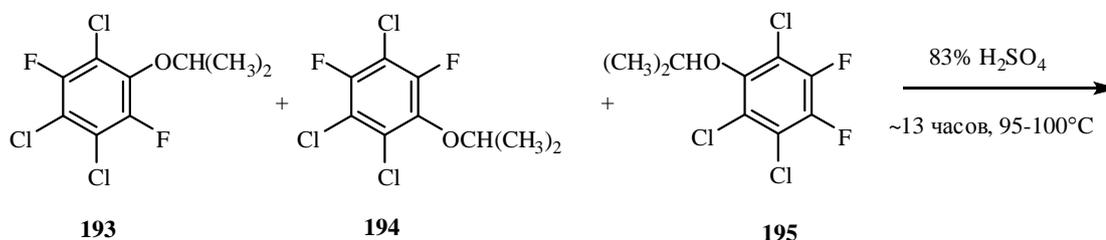


Выход смеси 91%

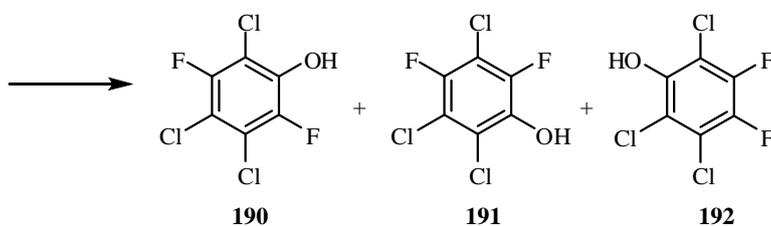
Соотношение **193** : **194** : **195** ~ 90 : 4 : 6
по данным ЯМР ^{19}F

При обработке данной смеси изопропоксипроизводных серной кислотой были получены полифторхлорфенолы **190**, **191** и **192** с общим выходом 84% (схема 137).

Схема 137



Соотношение **193** : **194** : **195** ~ 89 : 4 : 7
по данным ЯМР ^{19}F

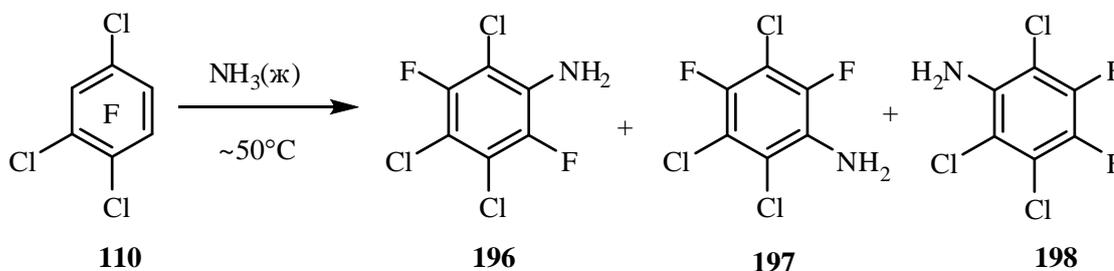


Выход смеси 84%

Соотношение **190** : **191** : **192** ~ 91 : 4 : 5
по данным ЯМР ^{19}F

При взаимодействии арена **110** с жидким аммиаком по методу, предложенному в работе [131], в качестве основного продукта был получен 2,5-дифтор-3,4,6-трихлоранилин (**196**) наряду с изомерными 2,4- и 3,4-дифтортрихлоранилинами (**197** и **198**). Суммарный выход соединений **196**, **197** и **198** – 91% (схема 138).

Схема 138

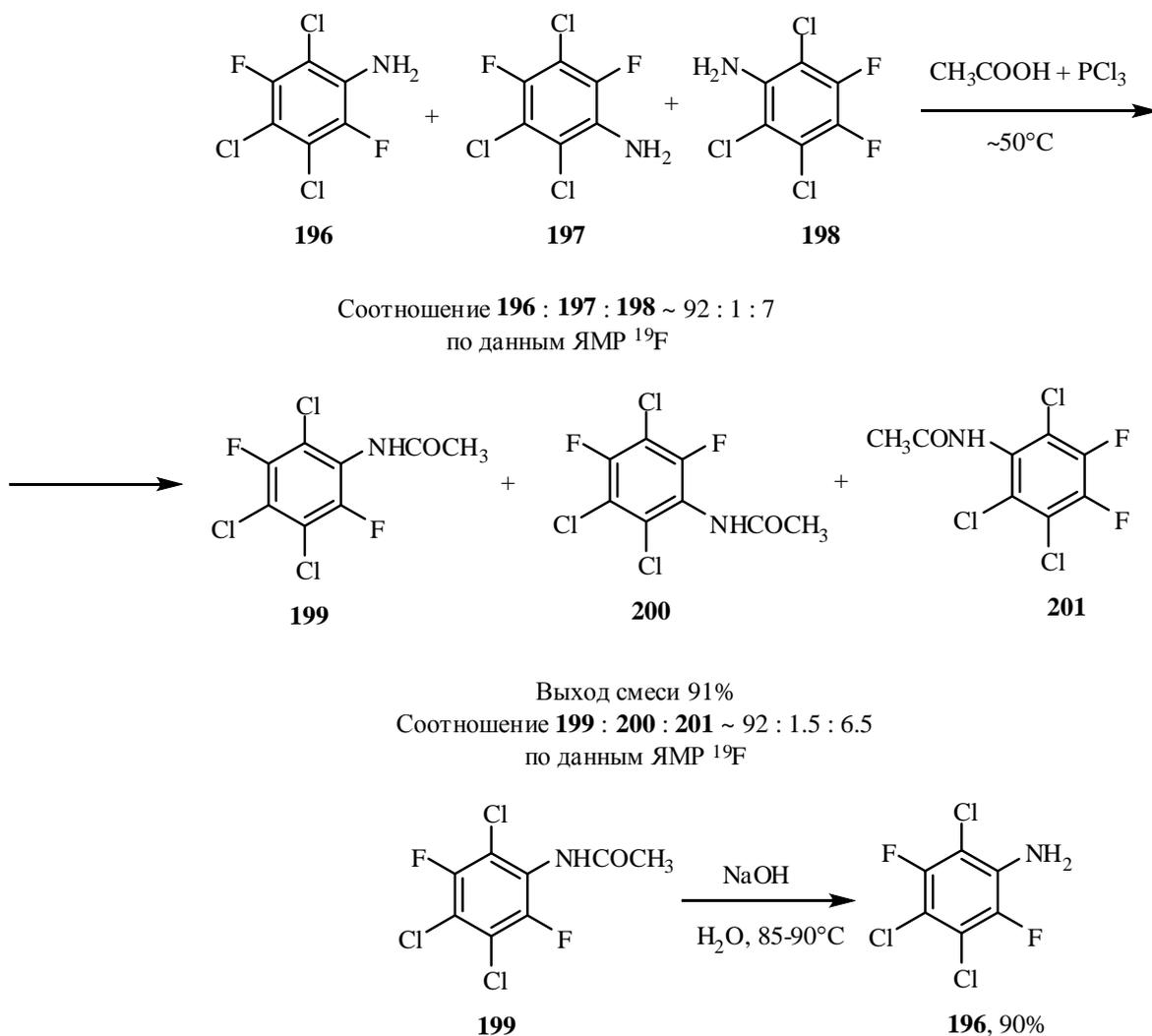


Выход смеси 91%

Соотношение **196** : **197** : **198** ~ 92 : 1 : 7
по данным ЯМР ^{19}F

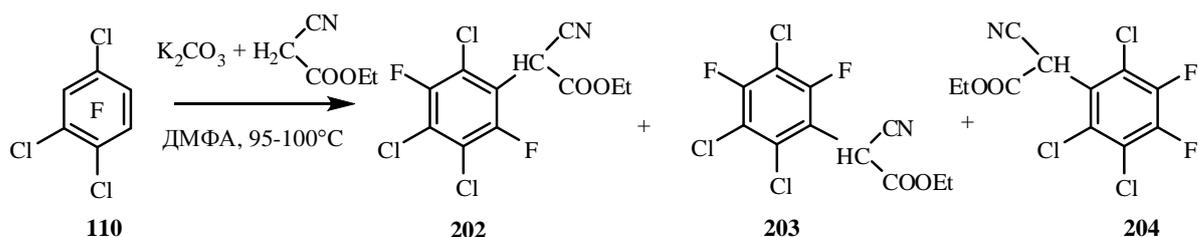
Для получения соединения **196** в индивидуальном виде осуществлено ацилирование смеси полифторхлоранилинов. В результате синтезированы ацетильные производные **199**, **200**, **201** с общим выходом – 91%. Перекристаллизацией данной смеси был выделен ацетанилид **199**. Щелочной гидролиз последнего водным раствором NaOH привел к амину **196** с выходом 90% (схема 139).

Схема 139



Реакция арена **110** с этилцианоацетатом в ДМФА в присутствии K_2CO_3 приводит, главным образом, к этил-2-циано-2-(2,5-дифтор-3,4,6-трихлорфенил)ацетату (**202**) наряду с незначительным количеством изомерных соединений (**203** и **204**). Суммарный выход – 89% (схема 140).

Схема 140

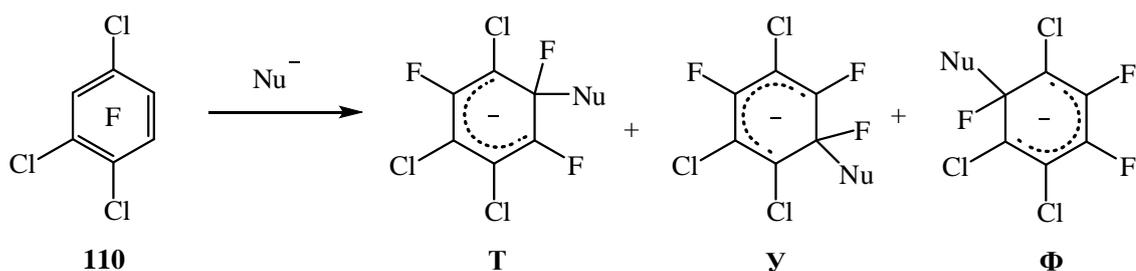


Выход смеси 91%
 Соотношение **202** : **203** : **204** ~ 97.5 : 1 : 1.5
 по данным ЯМР ¹⁹F

Для объяснения наблюдаемой ориентации при взаимодействии соединения **110** с нуклеофильными агентами было рассмотрено активирующее влияние атомов хлора из различных положений бензольного кольца соединения **110**.

Известно, что активирующее влияние атомов хлора из различных положений бензольного кольца по отношению к фтору в полифторхлорбензолах (C_6F_5Cl , $C_6F_4Cl_2$) слабо зависит от природы нуклеофила и растворителя и выражается следующими значениями: *орто-мета-пара* 3.2 : 0.69 : 35 (реакции с метилатом натрия в метаноле) и *орто-мета-пара* 3 : 1 : 27 (реакции аммиака в водном диоксане) [121]. На основании этих данных активирующее влияние атомов хлора из различных положений бензольного кольца соединения **110** можно характеризовать следующими цифрами: 38.89, 4.58 и 7.09, а также 31, 5 и 7. Эти данные соответствуют атаке нуклеофила в положения 5, 6 и 3 соответственно (схема 141).

Схема141



В этой связи можно полагать, что стабильность σ -комплексов **T**, **У** и **Ф** должна уменьшаться в ряду **T** > **Ф** > **У**. Найденное соотношение продуктов реакций нуклеофильного замещения в соединении **110** согласуется с данным рядом стабильности σ -комплексов, которые вероятно отражают структуры переходных состояний в процессе двустадийного замещения с первой лимитирующей стадией присоединения нуклеофильного реагента к арену **110**.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1. Физико-химические методы анализа

Аналитические и спектральные измерения были выполнены в Химическом сервисном центре коллективного пользования СО РАН.

Спектры ЯМР реакционных смесей и растворов индивидуальных соединений в CCl_4 записывали на приборах «Bruker AC-200» (188.3 МГц - ^{19}F и 200 МГц - ^1H), «Bruker AV-300» (282.4 МГц - ^{19}F и 300 МГц - ^1H). При этом при записе спектров на приборе «Bruker AV-300» растворы в CCl_4 использовались с добавкой $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ либо CDCl_3 . Внутренние стандарты C_6F_6 (-162.9 м.д. от CCl_3F) и ГМДС (0.04 м.д. от ТМС). Спектры ЯМР ^{31}P записаны на приборе Bruker AV-400 (162.0 МГц для ^{31}P). Внешний стандарт – H_3PO_4 . Положительные значения химических сдвигов соответствуют смещению сигнала в слабое поле. ИК-спектры получены на спектрометрах «Bruker Vector 22» (в чистом виде или в таблетках KBr), УФ-спектры - на приборах «Hewlett-Packard 8453» и « Cary 5000» (растворы в гексане). Молекулярные массы и брутто-формулы определены масс-спектрометрически на приборах высокого разрешения «Finnigan MAT 8200» и «Thermo Electron Corporation DFS» (номинальная энергия ионизации 70 эВ). Хромато-масс спектры (ГХ-МС) записаны на приборе «Hewlett Packard G1800A», оснащенным газовым хроматографом HP 5890 и масс-селективным детектором HP 5971 (номинальная энергия ионизации 70 эВ), и на приборе «Agilent 6890N» с системой Agilent 5973N (номинальная энергия ионизации 70 эВ); разделение веществ осуществляли с помощью капиллярной колонки HP-5 (5% дифенил-, 95% диметилполисилоксан) 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, газ- носитель – гелий, скорость потока 1 мл/мин, температура испарителя 280°C, температура колонки 50–280°C, температура ионного источника 173°C. Анализ газо-жидкостной хроматографией (ГЖХ) проводили на

приборе «Hewlett Packard HP 5890», снабжённом кварцевой капиллярной колонкой HP-5 (неподвижная фаза – диметилдифенилполисилоксан), 30 м × 0.52 мм × 2.6 мкм и детектором по теплопроводности. Температуры плавления определяли на столике Кофлера.

4.2. Характеристика использованных реагентов и растворителей

Аргон – реактив марки "ч".

Ацетонитрил реактив марки "чда".

Вода – использовали дистиллированную воду.

Гексан - реактив марки "ч".

Диметилформамид – реактив марки "ч".

Изопропиловый спирт – реактив марки "ч".

Дихлорметан- - реактив марки "хч".

Трихлорметан- - реактив марки "хч".

Тетрахлорметан - реактив марки "хч".

Толуол - реактив марки "ч".

Соляная кислота – 36%-ный водный раствор HCl, товарный реактив марки "ч".

Сульфид железа – реактив марки "техн"

Бромпентафторбензол (99%), *Пентафторпиридин* (99%), *3-хлор-2,4,5,6-тетрафторпиридин* (95%), *декафтордифенил* (99%) - реактивы, полученные в Опытном химическом цехе НИОХ, без дополнительной очистки.

Хлорпентафторбензол (99%), *октафтортолуол* (99%), *перфториндан* (98%), *3-хлоргептафтортолуол* (97%) - реактивы, полученные в Пермском филиале ГИПХ.

Пентафторбензолтиол (99%), *декафтордифенилдисульфид* (99%), *пентафторбензолсульфенилхлорид*, *2,3,5,6-тетрафторбензолтиол* (98%), *4-трифторметилтетрафторбензолтиол* (99%), *2,4-бис(трифторметил)-*

3,5,6-трифторбензолтиол (99%), 2,5-бис(трифторметил)-3,4,6-трифторбензолтиол (97%), , 2,3,5,6-тетрафторпиридинтиол - реактивы, полученные в лаборатории галоидных соединений НИОХ.

4.3. Синтез исходных соединений.

4.3.1. Синтез полифторированных 1,4-бензодиоксанов

Получение 5,6,7,8-тетрафтор-1,4-бензодиоксана (178). К раствору 16.04 г (86.21 ммоль) гексафторбензола в 400 мл ДМФА при 41°C, добавили 15.25 г (381.32 ммоль) растертого в порошок NaOH, при перемешивании быстро добавили этиленгликоль, при этом произошел разогрев реакционной массы до 50°C. Далее реакционную массу в течение 15 минут охладили до 48°C и перемешивали 2 ч при 47-49°C, затем выливали в смесь 400 мл конц. HCl и 400 мл воды. Продукт очищали перегонкой с паром, затем сушили CaCl₂. Масса сухого вещества 3.66 г. Содержание бензодиоксана **178** по данным ГЖХ – 99.6% (выход 21%). Спектр ЯМР ¹⁹F δ, м.д.: -2.1 (F^{5,8}) м, -7.3 (F^{6,7}) м. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4.33 с. [111].

Синтез 5,6,7,8-тетрафтор-2,2,3,3-тетрахлор-1,4-бензодиоксана (180). Реакцию проводили в кварцевом кармане. Через 5.19 г (24.94 ммоль) расплава бензодиоксана **178** при 110-120°C через тонкую трубку пропускали ток хлора при ультрафиолетовом облучении в течении 4.5 часов. Органический слой (8.43 г) анализировали методами ЯМР ¹⁹F, и ГЖХ. Содержание бензодиоксана **180** по данным ГЖХ – 82% (выход 80%). Продукт очищали перекристаллизацией из ацетона. Т. пл. 66-67°C. Спектр ЯМР ¹⁹F δ, м.д.: 1.6 м (F^{6,7}), 3.1 м (F^{5,8}) [111]. Найдено, [M]⁺ 343.8583. Вычислено, M 343.8582

4.3.2. Хлорирование смеси тетрафторфталевой кислоты (183) и ангидрида тетрафторфталевой кислоты (184) действием PCl₅. К 119.60 г смеси тетрафторфталевой кислоты (0.40 моль) и ангидрида тетрафторфталевой кислоты (0.11 моль) (~78 : 22 по данным ЯМР ¹⁹F) добавили 315.50 г (1.52 моль) PCl₅. Реакционную массу нагревали при 170-

180°C в токе аргона в течение 2 часов и охлаждали до комнатной температуры. Жидкую часть отфильтровывали, осадок промывали толуолом (4 раза по 150 мл). Толуол частично отгоняли на ротационном испарителе. Получили 180.26 г смеси, содержащей соединения **181** и **182** в соотношении ~71 : 29 (по данным ЯМР ^{19}F). Из 178.14 г этой смеси перегонкой в вакууме (~24 мм рт. ст.) при 60-65°C отогнали 40.72 г (остатки толуола). Далее продолжили перегонку при 2-3 мм рт. ст.. Получено 13.46 г фракции с соотношением соединений **181** и **182** ~80 : 20 по данным ЯМР ^{19}F и т.кип. до 140°C, 49.40 г фракции с соотношением соединений **181** и **182** ~73 : 27 по данным ЯМР ^{19}F с т.кип. 140-141°C и 48.05 г фракции с соотношением соединений **181** и **182** ~59 : 41 по данным ЯМР ^{19}F с т.кип. 141-142°C. Масса кубового остатка 22.61 г.

Дихлорангидрид 3,4,5,6-тетрафторфталевой кислоты (181). ЯМР ^{19}F [толуол + $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$] (по спектру смеси соединений **181** и **182**), δ , м.д.: 18.4 м (F^4 , F^5), 28.1 м (F^3 , F^6) [113]. Найдено, 274, 2Cl $[\text{M}]^+$ Вычислено, M 273.92.

4,5,6,7-Тетрафтор-3,3-дихлорфталид (182). ЯМР ^{19}F [толуол + $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$] (по спектру смеси соединений **181** и **182**), δ , м.д.: 17.1 д.д.д (F^6 , $J_{\text{F}^6-\text{F}^7}$ 21, $J_{\text{F}^6-\text{F}^5}$ 18, $J_{\text{F}^6-\text{F}^4}$ 7 Гц), 23.1 д.д.д (F^4 , $J_{\text{F}^4-\text{F}^5}$ 20.5, $J_{\text{F}^4-\text{F}^7}$ 18, $J_{\text{F}^4-\text{F}^6}$ 7 Гц), 23.4 д.д.д (F^5 , $J_{\text{F}^5-\text{F}^4}$ 20.5, $J_{\text{F}^5-\text{F}^6}$ 18, $J_{\text{F}^5-\text{F}^7}$ 11.5 Гц), 28.6 д.д.д (F^7 , $J_{\text{F}^7-\text{F}^6}$ 21, $J_{\text{F}^7-\text{F}^4}$ 18, $J_{\text{F}^7-\text{F}^5}$ 11.5 Гц, ср. [132]. Найдено, 274, 2Cl $[\text{M}]^+$; 239, 1Cl $[\text{M}-\text{Cl}]^+$; 211, 1Cl $[\text{M}-\text{Cl}-\text{CO}]^+$; 183, 1Cl $[\text{M}-\text{Cl}-2\text{CO}]^+$; 148, $[\text{M}-2\text{Cl}-2\text{CO}]^+$. Вычислено, M 273.92.

4.3.3. Синтез 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-дихлорбензола (116)

Синтез соединения **116** осуществляли сопирилизом 5,6,7,8-тетрафтор-1,4-бензодиоксана (**178**), 5,6,7,8-тетрафтор-2,2,3,3-тетрахлор-1,4-бензодиоксана (**180**) и смеси дихлорангидрида 3,4,5,6-тетрафторфталевой кислоты (**181**) и 4,5,6,7-тетрафтор-3,3-дихлорфталиды (**182**) с хлором. Ниже приводится общий метод хлорирования этих соединений.

Сопиролиз соединений **178**, **180**, а также смеси соединений **181** и **182** с хлором проводили в кварцевой трубке (400 × 20 мм), нагреваемой в электрической трубчатой печи. Исходное соединение помещали в капельную воронку, присоединенную к реактору, при необходимости расплавляли. Перед началом подачи систему предварительно продували аргоном. Исходное соединение при необходимости расплавляли и подавали параллельно с током Cl₂. По окончании прибавления исходного соединения в реактор подачу Cl₂ прекращали. Продукты реакции собирали либо в пустую колбу, охлаждаемую водой со льдом, либо под слоем ледяной воды. Смесь с водой доводили до комнатной температуры и затем перегоняли с паром. Полученные продукты отделяли, сушили CaCl₂ и анализировали методами ГХ-МС и ЯМР ¹⁹F. Результаты реакций приведены в таблице 1 (стр. 97).

Таблица 1

Получение 3,4,5,6-тетрафтор-1,2-дихлорбензола (**116**) сопирилизом 5,6,7,8-тетрафтор-1,4-бензодиоксана (**178**), 5,6,7,8-тетрафтор-2,2,3,3-тетрахлор-1,4-бензодиоксана (**180**) и смеси дихлорангидрида 3,4,5,6-тетрафторфталевой кислоты и 4,5,6,7-тетрафтор-3,3-дихлорфталида (**181** и **182**) с хлором.

№ опыта	Соединение, г (ммоль)	Температура, °С	Время подачи и реактивов, мин	Скорость подачи Cl ₂ , г·ч ⁻¹	Мольное отношение Cl ₂ :соединение	Выход смеси, г	Содержание (выход) смеси тетрафтордихлорбензолов	Соотношение (%) 116 , 179 и 109 по ЯМР ¹⁹ F
1	178 , 4.34 (20.85)	500-510	35.5	~22	~8.8	4.02	41 ^{А,Б} (37)	81.6 : 11.8 : 6.6
2	180 , 2.32 (6.71)	500-510	8.3	~22	~6.4	1.21	36 ^{Б,В} (43)	91.2 : 6.2 : 2.6
3	(181+182) ^Г , 10.24 (37.24)	540-550	19.2	~12	~1.5	8.17	74 ^{А,Д,Е} (74)	97.7 : 1.2 : 1.1
4	(181+182) ^З , 1.83 (0.83)	520	3.7	~44	~5.7	0.83	51 ^{В,Д,Ж} (29)	99.3 : 0.3 : 0.4
5	(181+182) ^З , 5.28 (19.20)	550-560	7.5	12-13	~1.1	4.14	80 ^{В,Д,И} (79)	92.5 : 3.7 : 3.8
6	(181+182) ^Л , 5.37 (19.53)	540-550	12.0	к	-	4.72	47 ^{А,Д,М} (51)	98.7 : 0.5 : 0.8

Примечание. ^АПродукты реакции собирали в пустую колбу.

^БСодержание по данным ГЖХ. ^ВПродукты реакции собирали в колбу под слоем ледяной воды. ^ГСоотношение **181** : **182** ~59 : 41 (ЯМР ¹⁹F).

^ДСодержание по данным ГХ-МС. ^ЕСоотношение соединений **116** и **185** ~81 : 19 (ЯМР ¹⁹F). ^ЖСоотношение соединений **116** : **181** : **182** : **185** ~52 : 7 : 5 : 36 (ЯМР ¹⁹F).

^ЗСоотношение **181** : **182** ~73 : 27 (ЯМР ¹⁹F). ^ИСоотношение соединений **116** и **185** ~94 : 6 (ЯМР ¹⁹F). ^КРеакцию проводили в токе аргона

(3-5 л·ч⁻¹). ¹³C Соотношение **181** : **182** ~68 : 32 (ЯМР ¹⁹F). ¹⁹F Соотношение соединений **109** : **181** : **185** ~46 : 19 : 35 (ЯМР ¹⁹F).

Сопиролиз 5,6,7,8-тетрафтор-1,4-бензодиоксана (178) с Cl₂ при 350°C.

Реакцию проводили по методике, описанной на стр. 96. Из 1.31 г (6.29 ммоль) соединения **178** и Cl₂ (~22 г·ч⁻¹) в течение 8.5 мин при 350°C получили 0.63 г смеси с содержанием соединения **180** 52% по данным ГЖХ (выход арена **180** 15%).

1,2,3,4-Тетрафтор-5,6-дихлорбензол (116). Перегонкой в вакууме (34-36 мм. рт. ст.) объединенной реакционной массы (53.47 г) из нескольких опытов хлорирования смеси **181** и **182** при 540-550°C и скорости подачи хлора ~12 г·ч⁻¹, получили несколько фракций тетрафтордихлорбензолов: 10.59 г фракции с т. кип. 68-69°C и чистотой 93% по данным ГЖХ (содержание хлорангидрида **185** по данным ГЖХ 4%); по данным ЯМР ¹⁹F в данной фракции содержатся соединения **116**, **179** и **109** в соотношении ~97.0 : 1.6 : 1.4, 11.95 г фракции с т. кип. 69-70°C и чистотой 92% по данным ГЖХ (содержание соединения **185** по данным ГЖХ 5%) с соотношением соединений **116**, **179** и **109** ~96.9 : 1.6 : 1.5 (по данным ЯМР ¹⁹F), 7.13 г фракции с т. кип. ~70-72°C и чистотой 84% по данным ГЖХ (содержание соединения **185** по данным ГЖХ 11%), содержащей соединения **116**, **179** и **109** в соотношении ~96.5 : 2.0 : 1.5 (по данным ЯМР ¹⁹F), 4.71 г фракции с т. кип. 72-89°C (32-34 мм. рт. ст.), содержащей 16% тетрафтордихлорбензолов и 68% соединения **185** (данные ГЖХ-МС) и 3.65 г фракции с т. кип. 89-90°C (32-34 мм. рт. ст.) содержанием 88% соединения **185** по данным ГЖХ-МС. Первую и вторую фракцию (10.02 г и 11.27 г) с целью удаления следов соединения **185** промыли водным раствором КОН (15.7 мл и 16.6 мл, ~1.3 моль·л⁻¹). Получили в сумме 19.32 г смеси соединений **116**, **179** и **109** в соотношении ~97.4 : 1.3 : 1.3 (ЯМР ¹⁹F) и чистотой 99% по данным ГЖХ.

1,2,3,4-Тетрафтор-5,6-дихлорбензол (116). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: 6.9 м (F^{2,3}), 26.3 м (F^{1,4}) [133].

Хлорангидрид **2,3,4,5-тетрафтор-5-хлорбензойной кислоты (185)**.

Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 8.5 д.д.д (F^2 , $J_{\text{F}^2-\text{F}^1}$ 22 Гц, $J_{\text{F}^2-\text{F}^3}$ 20 Гц, $J_{\text{F}^2-\text{F}^4}$ 4 Гц), 14.1 д.д.д (F^3 , $J_{\text{F}^3-\text{F}^4}$ 20.5 Гц, $J_{\text{F}^3-\text{F}^2}$ 20 Гц, $J_{\text{F}^3-\text{F}^1}$ 5.5 Гц), 23.9 д.д.д (F^1 , $J_{\text{F}^1-\text{F}^2}$ 22 Гц, $J_{\text{F}^1-\text{F}^4}$ 9.5 Гц, $J_{\text{F}^1-\text{F}^3}$ 5.5 Гц), 26.4 д.д.д (F^4 , $J_{\text{F}^4-\text{F}^3}$ 20.5 Гц, $J_{\text{F}^4-\text{F}^1}$ 9.5 Гц, $J_{\text{F}^4-\text{F}^2}$ 4 Гц), отнесение сигналов сделано с учетом аддитивной схемы [134]. ГХ-МС. Найдено, 245, 2Cl $[\text{M}]^+$; 211, 1Cl $[\text{M}-\text{Cl}]^+$; 183, 1Cl $[\text{M}-\text{Cl}-\text{CO}]^+$; 148, $[\text{M}-2\text{Cl}-\text{CO}]^+$. Вычислено, M 245.93. Масс-спектр высокого разрешения: найдено $[\text{M}]^+$ 245.9256. $\text{C}_7\text{Cl}_2\text{F}_4\text{O}$. Вычислено M 245.9257.

4.3.4. Синтез исходных полифторарентиолов.

Раствор KSH в этиленгликоле. Получали пропуская сероводорода в раствор 2 моль КОН в 330 мл этиленгликоля до увеличения массы на ~64 г.

Синтез исходных тиолов осуществлен аналогично методике, приведённой в [85].

2,3,5,6-Тетрафтор-4-хлорбензолтиол (145). К раствору 207.0 г (0.956 моль) арена **63** в 900 мл ДМФА, охлажденному смесью льда с водой до 5°C , при перемешивании прибавляли в течение 90 минут 440 мл раствора KSH в этиленгликоле (~ 4.2 моль·л $^{-1}$), поддерживая температуру в реакторе не выше 8°C . Далее реакционную массу перемешивали 2.5 ч при температуре $6-8^\circ\text{C}$, затем выливали в смесь 1 л $\text{HCl}_{\text{конц}}$ и 2 кг льда. Осадок отфильтровывали, сушили над CaCl_2 . Масса сухого вещества составила 201.78 г. Продукт анализировали методами ЯМР ^{19}F , ^1H , ГЖХ и ГХ-МС. Содержание соединения **145** по ГЖХ 97.9% (выход 95%). В качестве примеси идентифицирован изомерный тиол **177** (1.1% по ГЖХ). **2,3,5,6-Тетрафтор-4-хлорбензолтиол (145).** Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 21.3 м ($\text{F}^{3,5}$), 25.5 м ($\text{F}^{2,6}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.02 с (SH). Найдено: $[\text{M}]^+$ 216, 1Cl. Вычислено M 215.94. **2,3,4,5-тетрафтор-5-хлорбензолтиол (177).** Спектр ЯМР ^{19}F (по спектру смеси **145** и **177**), δ , м.д.: 3.8 т.д (F^3 , $J_{\text{F}^3-\text{F}^{2,4,5}}$ 20.5 Гц, $J_{\text{F}^3-\text{F}^1}$ 2 Гц), 5.9

д.д.т (F^2 , $J_{F^2-F^3}$ 20.5 Гц, $J_{F^2-F^1}$ 20 Гц, $J_{F^2-F^4} \sim 2$ Гц, $F^{2-H} \sim 2$ Гц), 25.3 м (F^4), 29.6 д.д.д (F^1 , $J_{F^1-F^2}$ 20 Гц, $J_{F^1-F^4}$ 10 Гц, $J_{F^1-F^3}$ 2 Гц) (отнесение сигналов сделано с учетом аддитивной схемы [134]). $[M]^+$ 216, 1Cl. Вычислено M 215.94.

4-Бромтетрафторбензолтиол (151). К раствору 52.19 г (211.13 ммоль) арена **64** в 210 мл ДМФА при перемешивании прибавляли в течение 17 минут 100 мл раствора KSH в этиленгликоле (~ 4 моль·л⁻¹), поддерживая температуру в реакторе не выше 27°C. Далее реакцию массу перемешивали 2 ч при температуре 22-27°C, затем выливали в 250 мл конц. HCl, разбавленной 200 мл воды и 300 г льда. Осадок отфильтровывали, сушили над CaCl₂, масса сухого вещества 51.37 г и анализировали методами ЯМР ¹⁹F, ¹H и ГЖХ, Содержание соединения **151** по ГЖХ 93.5% (выход 87%). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ , м.д.: 25.7 м ($F^{2,6}$), 29.1 м ($F^{3,5}$). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.71 с (SH) [85].

Нонафтордифенил-4-тиол (148). К раствору 100.21 г (299.93 ммоль) декафтордифенила в 360 мл изопропилового спирта, нагретого до 46°C, при перемешивании прибавляли в течение 22 минут 160 мл раствора KSH в этиленгликоле (~ 4.3 моль·л⁻¹), поддерживая температуру в реакторе не выше 60°C. Далее реакцию массу перемешивали 2.5 ч постепенно охлаждая до 28°C, после чего выливали в смесь 600 мл HCl_{конц.} и 500 г льда. Осадок отфильтровывали, сушили над CaCl₂. Масса сухого продукта 101.17 г. Анализировали методами ЯМР ¹⁹F, ¹H и ГЖХ. Содержание соединения (**148**) по ГЖХ – 99% (выход 96%). Т.пл. 105-107°C. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ , м.д.: 1.2 м ($F^{3,5'}$), 11.4 т.т ($F^{4'}$, $J_{F^{4'}-F^{3(5)'}}$ 21 Гц, $J_{F^{4'}-F^{2(6)'}}$ 3 Гц), 23.4 м ($F^{2,6}$), 24.3 м ($F^{2,6'}$), 25.2 м ($F^{3,5}$). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 4.02 с (SH). Найдено, %: С 41.32, Н 0.38, F 49.17, S 8.88. $[M]^+$ 347.9647, C₁₂HF₉S Вычислено, %: 41.39, Н 0.29, F 49.11, S 9.21. $[M]^+$ 347.9650.

5-Нонафториндантиол (152). К раствору 169.27 г (0.568 моль) индана **125** в 520 мл изопропилового спирта, охлажденному до 2.5°C льдом, при перемешивании прибавляли в течение 4 ч 10 мин 270 мл раствора KSH в

этиленгликоле (~ 4.3 моль·л⁻¹), поддерживая температуру в реакторе не выше 8°C. Далее реакционную массу перемешивали 2 ч при температуре не выше 5°C, затем выливали в смесь 600 мл HCl_{конц.} и 1.5 кг льда. Органическую массу (190.61 г) отделяли, сушили CaCl₂ и анализировали методами ЯМР ¹⁹F, ¹H и ГЖХ. Содержание соединения **152** по ГЖХ – 87.3% (выход 94%). Перегонкой в вакууме (24-26 мм рт. ст.) получили 59.93 г фракции соединения **152** с т. кип. 147-151°C и чистотой 98.1% по ГЖХ и 53.91 г фракции с т. кип. $\sim 151^\circ\text{C}$ и чистотой 99.4% по ГЖХ. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ , м.д.: 20.7 д.д.т, линии уширены (F^7 , $J_{F^7-F^6}$ 20.5 Гц, $J_{F^7-F^4}$ 19 Гц, $J_{F^7-1-CF_2}$ 7.5 Гц), 32.1 квинт (F^2 , $J_{2-CF_2-1,3-CF_2}$ 4.5 Гц), 42.2 д.д.м (F^6 , $J_{F^6-F^7}$ 20.5 Гц, $J_{F^6-F^4}$ 7.5 Гц), 48.3 д.кв (F^4 , $J_{F^4-F^7}$ 19 Гц, $J_{F^4-3-CF_2}$ 7.5 Гц, $J_{F^4-F^6}$ 7.5 Гц), 54.8 и 55.2 уширенные сигналы [1(3)-CF₂] [135].

Октафтор-6-хлориндан-5-тиол (153). К раствору 51.06 г (162.33 ммоль) индана **126** в 100 мл изопропилового спирта, охлажденному до 1°C льдом, при перемешивании прибавляли в течение 2 ч 20 мин 76 мл раствора KSH в этиленгликоле (~ 4.3 моль·л⁻¹), поддерживая температуру в реакторе не выше 4°C. Далее реакционную массу перемешивали 2.5 ч при температуре 1-3°C, затем выливали в смесь 300 мл HCl_{конц.} и 500 г льда. Органическую массу (50.0 г) отделяли, сушили CaCl₂ и анализировали методами ЯМР ¹⁹F, ¹H и ГЖХ. Содержание соединения **153** по ГЖХ – 98% (выход 92%). Перегонкой в вакууме (35 мм рт. ст.) получили 34.67 г соединения **153** с т. кип. 156-157°C и чистотой 99.6% по ГЖХ. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ , м.д.: 31.8 квинт (F^2 , $J_{2-CF_2-1,3-CF_2}$ 4.5 Гц), 45.2 д.т (F^7 , $J_{F^7-F^4}$ 20.5 Гц, $J_{F^7-1-CF_2}$ 7.5 Гц), 50.1 д.т.д (F^4 , $J_{F^4-F^7}$ 20.5 Гц, $J_{F^4-3-CF_2}$ 7.5 Гц, J_{F^4-H} 3.5 Гц), 53.8 и 54.6 уширенные сигналы [1(3)-CF₂]. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 4.37 д.д (SH, J_1 3.5 Гц, J_2 1.5 Гц). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ): 219 (4.39), 260 (4.12), 286 (2.30), 296 (3.32). ИК-спектр (пленка), ν , см⁻¹: 2596, 1629, 1591, 1464, 1304, 1250, 1204, 1152, 1099, 1067, 985, 960, 872, 818, 712, 596, 578, 551. Найдено, %: С 33.02; Н 0.31; Cl

10.83; F 46.35; S 9.83. $[M]^+$ 327.9356. C_9HClF_8S . Вычислено, %: C 32.90; H 0.31; Cl 10.71; F 46.25; S 9.76. M 327.9354.

6-Бромоктафториндан-5-тиол (161). К раствору 50.35 г (140.26 ммоль) индана **160** в 100 мл изопропилового спирта, охлаждаемому льдом с водой, при перемешивании прибавляли в течение 1.5 ч 71 мл раствора KSH в этиленгликоле (~ 4.1 моль·л⁻¹), поддерживая температуру в реакторе не выше 5°C. Далее реакционную массу перемешивали 2.5 ч при температуре 0-1°C, затем выливали в смесь 350 мл HCl_{конц.} и 500 г льда. Осадок отфильтровывали, сушили над CaCl₂. Масса сухого продукта 48.95 г. Анализировали методами ЯМР ¹⁹F, ¹H и ГЖХ. Содержание соединения **161** по ГЖХ - 98% (выход 92%). Т. пл. 32-33,5 °С (пентан). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ , м.д.: 31,6 квинт (F², $J_{2-CF_2-1,3-CF_2}$ 4.5 Гц), 51.4 д.т (F⁴, $J_{F^4-F^7}$ 21 Гц, $J_{F^4-3-CF_2}$ 7.6 Гц), 53.8 уширенный мультиплет [1(3)-CF₂], 54.1 д.т (F⁷, $J_{F^7-F^4}$ 21 Гц, $J_{F^7-1-CF_2}$ 7.5 Гц), 54.9 уширенный мультиплет [1(3)-CF₂]. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 4.53 с (SH). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ): 223 (4.32), 262 (3.95), 288 (3.30), 297 (3.34). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 2587, 1627, 1455, 1298, 1247, 1204, 1154, 1096, 973, 955, 944, 869, 804, 693, 669, 576, 543. Найдено, %: C 28.84; H 0.24; F 40.71; S 8.76; Br 21.25. $[M]^+$ 371.8862. C_9HBrF_8S . Вычислено, %: C, 28.98; H, 0.27; F, 40.74; S, 8.60; Br, 21.42. M 371.8855.

4-Трифторметил-2,3,5-трифтор-6-хлорбензолтиол (174). К раствору 114.84 г (454.78 ммоль) 3-хлоргептафтортолуола в 450 мл этилового спирта, при перемешивании прибавляли в течение 2 ч 15 мин 215 мл раствора KSH в этиленгликоле (~ 4 моль·л⁻¹), поддерживая температуру в реакторе не выше 37°C. Далее реакционную массу перемешивали 2 ч до достижения комнатной температуры, затем выливали в 1.5 л 10% HCl. Органическую массу (117.29 г) отделяли, сушили CaCl₂ и анализировали методами ЯМР ¹⁹F, ¹H и ГЖХ. Содержание соединения **174** по данным ГЖХ – 96% (выход 93%). Аналогично из 119.63 г исходного соединения было получено 119.71 г сырого продукта **174** (содержание по данным ГЖХ - 94% (выход 89%)).

Перегонкой в вакууме (15-18 мм рт. ст.), объединённого из этих опытов сырого продукта (227.18 г) получили 156.75 г соединения **174** с т. кип. 93-94°C и чистой 97% по ГЖХ. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 26.0 к.д, линии уширены (F^3 , $J_{\text{F}^3-\text{CF}_3}$ 22 Гц, $J_{\text{F}^3-\text{F}^2}$ 21.5 Гц), 29.4 д.д.д (F^2 , $J_{\text{F}^2-\text{F}^3}$ 21.5 Гц, $J_{\text{F}^2-\text{F}^5}$ 13 Гц, F^2-H 2 Гц), 47.6 к.д (F^5 , $J_{\text{F}^5-\text{CF}_3}$ 22 Гц, $J_{\text{F}^5-\text{F}^2}$ 13 Гц), 105.5 т ($4-\text{CF}_3$, $J_{\text{CF}_3-\text{F}^3(5)}$ 22 Гц). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.35 уширенный сигнал (SH). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 205 (4.22), 254 (4.04), 278 (3.13). ИК-спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 2593, 1634, 1579, 1467, 1352, 1314, 1148, 1088, 988, 945, 876, 798, 688. Найдено, %: С 31.48; Н 0.53; Cl 13.16; F 42.79; S 12.18. $[M]^+$ 265.9381. $\text{C}_7\text{HClF}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 31.54; Н 0.38; Cl 13.30; F 42.76; S 12.03. M 265.9392.

2,3,6-Трифтор-5-хлорпиридин-4-тиол (176). К раствору 53.55 г (268.31 ммоль) пиридина **118** в 450 мл метилового спирта, охлажденного до -30°C, при перемешивании прибавляли в течение 1 ч 140 мл раствора KSH в этиленгликоле (~ 4.3 моль·л $^{-1}$), разбавленного 190 мл метилового спирта, поддерживая температуру в реакторе не выше -25°C. Далее реакционную массу перемешивали 2.5 ч при температуре -28 ÷ -25°C, затем выливали в смесь 300 мл $\text{HCl}_{\text{конц}}$ и 900 г льда. Органическую массу (45.78 г) отделяли, сушили CaCl_2 и анализировали методами ЯМР ^{19}F , ^1H и ГЖХ. Содержание соединения **176** по ГЖХ – 97% (выход 83%). Аналогично из 41.16 г исходного соединения было получено 38.56 г сырого продукта **176** (содержание по данным ГЖХ - 98%). Перегонкой в вакууме (5 мм рт. ст.) объединённого из этих опытов продукта (69.75 г) получили 16.06 г фракции соединения **176** с т. кип. 56-58°C и чистотой 97% по ГЖХ и 32.29 г фракции с т. кип. 57-58°C и чистотой 99.3% по данным ГЖХ. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 23.3 д.д.д (F^3 , $J_{\text{F}^3-\text{F}^6}$ 27 Гц [136], $J_{\text{F}^3-\text{F}^2}$ 21 Гц, $J_{\text{F}^3-\text{H}}$ 2 Гц), 72.8 д.д (F^2 , $J_{\text{F}^2-\text{F}^3}$ 21 Гц, $J_{\text{F}^2-\text{F}^6} \sim 12$ Гц), 89.0 д.д (F^6 , $J_{\text{F}^6-\text{F}^3}$ 27 Гц [136], $J_{\text{F}^6-\text{F}^2} \sim 12$ Гц). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.51 д.д.д (SH, J_1 2 Гц, J_2 1.5 Гц, J_3 0.5 Гц). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 202 (4.34), 246 (4.02), 273 (3.45). ИК спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 2583, 1614,

1568, 1446, 1917, 1364, 1207, 1082, 980, 905, 847, 730, 636, 582. Найдено, %: С 29.97; Н 0.40; Cl 17.68; F 28.47; S 15.97. $[M]^+$ 198.9464. C_5HClF_3NS . Вычислено, %: С 30.09; Н 0.51; Cl 17.76; F 28.56; S 16.07. M 198.9465.

2,4,5-Трифтор-3,6-дихлорбензолтиол (155). К раствору 59.77 г (0.27 моль) соединения **109** в 240 мл ДМФА при перемешивании прибавляли в течение 51 минуты 145 мл раствора KSH в этиленгликоле (~ 4.1 моль·л⁻¹). При прибавлении раствора KSH реактор охлаждали водой так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 27°C. Далее реакционную массу перемешивали 2.5 ч до тех пор, пока ее температура не достигла 24°C, затем выливали в смесь 220 мл HCl_{конц.} и 350 мл воды. Органический слой (58.77 г) отделяли, сушили CaCl₂ и анализировали методами ЯМР ¹⁹F, ¹H и ГЖХ. Содержание продукта **155** по данным ГЖХ – 94% (выход 87%). Реакционная масса также содержит 3.3% исходного соединения **109** и 1.7% тиола **146**. Перегонкой в вакууме (~ 30 мм рт.ст.) 55.16 г реакционной смеси получили 4.70 г фракции с т.кип. 102-104°C, содержащей 97% соединения **155** по данным ГЖХ, 27.83 г фракции с т.кип. 104-106°C, содержащей 99.9% соединения **155** по данным ГЖХ и 15.69 г фракции с т.кип. 106-107°C, содержащей 99% соединения **155** по данным ГЖХ. Т. пл. 23.5-24.5°C. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ , м.д.: 24.4 д.д (F⁴, $J_{F^4-F^5}$ 21 Гц, $J_{F^4-F^2}$ 2 Гц), 25.0 д.д (F⁵, $J_{F^5-F^4}$ 21 Гц, $J_{F^5-F^2}$ 11 Гц), 51.6 д.д (F², $J_{F^2-F^5}$ 11 Гц, $J_{F^2-F^4}$ 2 Гц). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 4.20 с (SH). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ), 215 (4.11), 234 (3.94), 289 (3.04). ИК-спектр (пленка), ν , см⁻¹: 2594, 1603, 1468, 1433, 1346, 1306, 1266, 1211, 1082, 959, 868, 773, 692, 633, 594. Найдено, %: С 31.18; Н 0.53; Cl 30.29; F 24.28; S 14.00. $[M]^+$ 231.9130. $C_6HCl_2F_3S$. Вычислено, %: С 30.92; Н 0.43; Cl 30.43; F 24.46; S 13.76. M 231.9123.

2,3,6-Трифтор-4,5-дихлорбензолтиол (156). К раствору 11.71 г (53.24 ммоль) смеси аренов **116**, **179** и **109** в соотношении $\sim 97.4 : 1.3 : 1.3$ (данные ЯМР ¹⁹F) в 40 мл ДМФА, охлажденного до 3°C, при перемешивании прибавляли в течение 40 минут 25 мл раствор KSH в этиленгликоле (~ 4.1

моль·л⁻¹). При прибавлении раствора KSH реактор охлаждали водой так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 6°C. Далее реакционную массу перемешивали 2.5 ч при 2-4°C, затем выливали в смесь 50 мл HCl_{конц.} и ~100 г льда. Органический слой отделяли (12.07 г), сушили CaCl₂ и анализировали методами ЯМР ¹⁹F, ¹H и ГЖХ. Содержание трифтордихлорбензолтиолов по данным ГЖХ – 97.5%. Получили смесь соединений **156**, **154** и **155** в соотношении ~98.2 : 1.5 : 0.3 (данные ЯМР ¹⁹F). Перегонкой в вакууме (~25 мм рт. ст.) 11.54 г реакционной смеси получили 5.08 г фракции с т.кип. 128-129°C и чистотой 99.7% по данным ГЖХ, содержащей соединения **156**, **154** и **155** в соотношении ~97.8 : 1.7 : 0.5 (данные ЯМР ¹⁹F) и 2.88 г фракции с т.кип. ~129°C и чистотой 99.9% по данным ГЖХ, содержащей соединения **156**, **154** и **155** в соотношении ~98.0: 1.5 : 0.5 (данные ЯМР ¹⁹F). Масса кубового остатка 2.31 г. Спектр ЯМР ¹⁹F соединения **156**, δ , м.д.: 24.8 д.д (F³, J_{F³-F²} 22 Гц, J_{F³-F⁶} 10 Гц), 30.5 д (F², J_{F²-F³} 22 Гц), 50.8 д (F⁶, J_{F⁶-F³} 10 Гц). Спектр ЯМР ¹H соединения **156**, δ , м.д.: 3.88 с (SH). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ), 200 (3.67), 211 (3.96), 238 (4.15). ИК-спектр (пленка), ν , см⁻¹: 2593, 1607, 1464, 1426, 1348, 1307, 1225, 1087, 982, 938, 870, 774, 695, 636, 595. Найдено, %: С 30.83; Н 0.56; Cl 30.20; F 24.32; S 13.40. [M]⁺ 231.9124. C₆HCl₂F₃S. Вычислено, %: С 30.92; Н 0.43; Cl 30.43; F 24.46; S 13.76. M 231.9123.

Смесь трифтордихлорбензолтиолов 154, 155 и 156. К раствору 202.40 г (0.92 моль) смеси аренов **179**, **116** и **109** в соотношении ~67 : 20 : 13 (данные ЯМР ¹⁹F) в 900 мл ДМФА при перемешивании прибавляли в течение 1 ч 460 мл раствора KSH в этиленгликоле (~4.1 моль·л⁻¹). При прибавлении раствора KSH реактор охлаждали водой так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 33°C. Далее реакционную массу перемешивали 2 ч 50 мин до тех пор, пока ее температура не достигла 20°C, затем выливали в смесь 1 л HCl_{конц.} и 2 кг льда. Органический слой отделяли (205.22 г), сушили CaCl₂ и анализировали методами ЯМР ¹⁹F, ¹H и ГЖХ. Содержание смеси

тиолов по данным ГЖХ – 94% (выход 90%) с соотношением соединений **154**, **156** и **155** ~69 : 19 : 12 (данные ЯМР ^{19}F). Перегонкой в вакууме (~20 мм рт.ст.) смеси трифтордихлорбензолтиолов (202.50 г) получили 15.26 г фракции с т.кип. до 100°C и чистотой 94% по данным ГЖХ, содержащей соединения **154**, **156** и **155** в соотношении ~ 72 : 15 : 13 (данные ЯМР ^{19}F), 48.41 г фракции с т.кип. ~100-101°C и чистотой 98% по данным ГЖХ, содержащей соединения **154**, **156** и **155** в соотношении ~ 71 : 15 : 14 (данные ЯМР ^{19}F) и 90.62 г фракции с т.кип. 101-102°C и чистотой 99.3% по данным ГЖХ, содержащей соединения **154**, **156** и **155** в соотношении ~70 : 16 : 14 (данные ЯМР ^{19}F).

2,3,5-Трифтор-4,6-дихлорбензолтиол (154). Спектр ЯМР ^{19}F (по спектру смеси трифтордихлорбензолтиолов), δ , м.д.: 26.4 д (F^3 , $J_{\text{F}^3-\text{F}^2}$ 22 Гц), 29.9 д.д (F^2 , $J_{\text{F}^2-\text{F}^3}$ 22 Гц, $J_{\text{F}^2-\text{F}^5}$ 11 Гц), 46.4 д (F^5 , $J_{\text{F}^5-\text{F}^2}$ 11 Гц). Спектр ЯМР ^1H (по спектру смеси трифтордихлорбензолтиолов), δ , м.д.: 4.25 с (SH).

4.4. СИНТЕЗ ХЛОРПОЛИФТОРАРЕНОВ ИЗ ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ И PCl_5 .

Метод 1. В ампулу помещали соединения **140**, **141** и **142** и порциями добавляли PCl_5 . По окончании выделения газа ампулу запаивали, помещали в металлический кожух и нагревали. Затем ампулу охлаждали, вскрывали, содержимое растворяли в 2 мл хлористого метилена и анализировали с помощью ЯМР ^{19}F .

Этот метод был использован для проведения реакций соединений **140**, **141** и **142** с PCl_5 в различных условиях:

А. После смешения из 0.0905 г (0.45 ммоль) соединения **140** и 0.1898 г (0.91 ммоль) PCl_5 при комнатной температуре получили чистое соединение **141** (данные ЯМР ^{19}F).

Б. Из 0.1760 г (0.88 ммоль) соединения **140** и 0.3677 г (1.77 ммоль) PCl_5 при нагревании при 100°C в течение 5 ч получили смесь соединений **141** и **142** в соотношении 69 : 31 (данные ЯМР ^{19}F).

В. При увеличении температуры до 198–200°C (5 ч) из 0.2552 г (1.28 ммоль) соединения **140** и 0.2638 г (1.27 ммоль) PCl_5 получили смесь соединений **63**, **141** и **142** в соотношении 83 : 9 : 8 (данные ЯМР ^{19}F).

Г. Аналогично из 0.1341 г (0.67 ммоль) соединения **140** и 0.1570 г (0.75 ммоль) PCl_5 (199–201°C, 16 ч) получили смесь, содержащую соединения **63**, **141**, **142** в соотношении 91 : 5 : 4 (данные ЯМР ^{19}F).

Д. Из 0.18 г (0.45 ммоль) соединения **141** и 0.19 г (0.48 ммоль) PCl_5 при 100°C в течение 5 ч получили смесь соединений **141** и **142** в соотношении ~68 : 32 (данные ЯМР ^{19}F).

Реакция тиола 140 с SOCl_2 . Из 0.12 г (0.60 ммоль) соединения **140** и 0.15 г (1.09 ммоль) PCl_3 при ~200°C в течение 5 ч получили смесь соединений **63**, **141** и дека-фтордифенилполисульфидов в соотношении ~55 : 34 : 11 (по данным ЯМР ^{19}F).

Термолиз соединения 142. Из 0.22 г (0.94 ммоль) соединения **142** при 200°C в течение 24 ч получили смесь соединения **63** и дека-фтордифенилполисульфидов в соотношении 83 : 17 (данные ЯМР ^{19}F).

Термолиз соединения 142 в присутствии PCl_3 . Из 0.25 г (1.08 ммоль) соединения **142** и 0.15 г (1.09 ммоль) PCl_3 при 200°C в течение 24 ч получили смесь соединений **63**, **141** и бис(пентафторфенил)дисульфида в соотношении ~83 : 15 : 2 (данные ЯМР ^{19}F). Образование PSCl_3 подтверждено данными ЯМР ^{31}P .

Синтез тиофосфорил хлорида (205) из тиола 140 и PCl_5 .

А. В ампулу помещали 1.76 г (8.79 ммоль) тиола **140** и затем порциями добавляли 2.13 г (10.22 ммоль) PCl_5 . По окончании выделения газа ампулу запаивали, помещали в металлический кожух и выдерживали 18 ч при 200°C. Затем ампулу охлаждали, вскрывали. Получили 3.40 г смеси соединения **63** (49%) и PSCl_3 **205** (45%), по данным ГХ-МС.

Б. В ампулу помещали 3.15 г (15.74 ммоль) тиола **140** и затем порциями добавляли 6.53 г (31.36 ммоль) PCl_5 . По окончании выделения газа ампулу

запаивали, помещали в металлический кожух и выдерживали 5 ч при 201–203°C. Затем ампулу охлаждали, вскрывали, содержимое переносили в колбу со льдом (~70 г). К смеси прибавляли 10.51 г Na₂CO₃, продукты реакции перегоняли с паром, отделяли, сушили CaCl₂. Получили 3.60 г смеси, содержащей, по данным ГХ-МС, 80.7% соединения **63** и 16.6% PSCl₃ **205**.

Идентификацию соединения **205** проводили по спектру ЯМР ³¹P [137], а также сопоставлением полного масс-спектра, полученного ионизацией электронами, со спектром библиотеки W8N08 [138], в которой дан сокращенный масс-спектр тиофосфорилхлорида. Полный масс-спектр заведомого соединения **205**, синтезированного нами по [139], *m/z* (*I*_{отн.}, %): 174 (2.8), 172 (20.6), 170 (59.0), 168 (58.0) [Cl₃PS], 138 (1.5), 136 (2.0) [Cl₃P], 137 (13.8), 135 (70.6), 133 (100.0) [Cl₂PS], 105 (1.4), 103 (8.2), 101 (12.4) [Cl₂P], 100 (2.5), 98 (6.0) [ClPS], 68 (1.8), 66 (5.0) [ClP], 63 (9.0) [PS], 37 (0.7), 35 (1.9) [Cl]; приведены массовые числа и интенсивности изотопных линий.

Реакция тиола (140) с сульфенилхлоридом (142). К 0.1416 г (0.60 ммоль) сульфенилхлорида **142** при комнатной температуре по каплям добавляли 0.1167 г (0.58 ммоль) тиола **140**. По окончании выделения газа полученную смесь растворили в ~2 мл CH₂Cl₂ и анализировали с помощью ЯМР ¹⁹F. Реакционная смесь содержала соединения **141** и **142** в соотношении ~ 93 : 7 (данные ЯМР ¹⁹F).

Метод 2. В ампулу помещали полифторарентиол и порциями добавляли PCl₅. По окончании выделения газа ампулу запаивали, помещали в металлический кожух и нагревали. По окончании реакции ампулу охлаждали, вскрывали, содержимое переносили в колбу под слой воды со льдом (80–100 г), перемешивали 2 ч на магнитной мешалке с целью гидролиза соединений фосфора, затем подщелачивали Na₂CO₃ и перемешивали еще 2 ч, перегоняли с паром. Продукт реакции отделяли, сушили CaCl₂ и анализировали методами ГЖХ и ЯМР ¹⁹F. Результаты реакций приведены в таблице 2 (стр. 109).

Таблица 2

**Синтез полифторхлораренов из дисульфида 141, сульфенилхлорида 142
и полифторарентиолов и PCl₅**

№ опы-та	Соединение, г (ммоль)	PCl ₅ , г (ммоль)	Мольное соотношение тиола к PCl ₅	Темпе-ратура, °С	Вре-мя, ч	Выход смеси, г	Содержание (выход) продукта по ГЖХ, %
1	140 , 3.16 (15.79)	6.69 (32.13)	2.0	201-203	5	2.96	63 , ~100 (93)
2	140 , 3.12 (15.59)	3.76 (18.06)	1.2	200-202	24	2.82	63 , ~100 (89)
3	141 , 3.21 (8.06)	3.58 (17.91)	2.2	203-205	5	2.94	63 , 97.2 (88)
4	142 , 3.50 (14.92)	6.40 (30.73)	2.1	203-205	5	2.62	63 , 98.4 (85)
5	143 , 3.33 (18.28)	7.93 (38.08)	2.1	198-200	5	3.10	144 , 99.7 (92)
6	145 , 3.29 (15.19)	6.60 (31.69)	2.1	201-203	5	3.01	109 , 99.5 (90)
7	146 , 3.10 (12.39)	5.22 (25.07)	2.0	219-221	5	2.89	147 , ~100 (92)
8	148 , 2.24 (6.43)	2.70 (12.95)	2.0	218-220	5	1.96	144 , 96.9 (84)
9	151 , 3.25 (12.45)	5.35 (25.69)	2.10	179-181	5	2.64	109 , 62.4 ^A (60)
10	151 , 3.48 (13.13)	5.48 (26.32)	2.0	238-240	5	2.62	109 , 99.1 ^B (89)
11	152 , 3.48 (11.15)	4.76 (22.86)	2.1	218-220	5	3.19	126 , 99 (90)
12	153 , 3.04 (9.25)	3.83 (18.39)	2.0	218-220	5	2.83	127 , 99.1 (92)
13	Смесь трифтор дихлорбензолтиолов (154 , 155 и 156) ^B , 3.26 (13.99)	6.51 (31.26)	2.2	198-200	5	2.97	110 , 99.9 (90)

Примечания: ^Aреакционная масса также содержала 36% соединения **150** по данным ГЖХ; ^Bреакционная масса также содержала 0.6% соединения **150** по данным ГЖХ. ^BСоотношение соединений **154**, **155** и **156** ~70 : 12 : 18 (по данным ЯМР ¹⁹F)

1,2,4,5-Тетрафтор-3,6-дихлорбензол (109). T_{пл} 48.5-51°C (лит T_{пл} 50.5-51.5°C [38]). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: 22.4 с [133].

1,2,4-Трифтортрихлорбензол (110). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 26.2 д.д (F^1 , $J_{\text{F}^1-\text{F}^2}$ 21 Гц, $J_{\text{F}^1-\text{F}^4}$ 9.5 Гц), 27.8 д (F^2 , $J_{\text{F}^2-\text{F}^1}$ 21 Гц), 47.8 д (F^4 , $J_{\text{F}^4-\text{F}^1}$ 9.5 Гц) [133]. Найдено, $[M]^+$ 233.9014. $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{F}_3$. Вычислено, M 233.9012.

Нонафтор-5-хлориндан (126). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 23.0 д.д.т (F^7 , $J_{\text{F}^7-\text{F}^6}$ 19.5 Гц, $J_{\text{F}^7-\text{F}^4}$ 18.5 Гц, $J_{\text{F}^7-1-\text{CF}_2}$ ~ 7 Гц), 31.6 квинт, линии уширены (F^2 , $J_{2-\text{CF}_2-1,3-\text{CF}_2}$ ~ 4 Гц), 40.7 д.линии уширены (F^6 , $J_{\text{F}^6-\text{F}^7}$ 19.5 Гц), 46.0 д.т.д (F^4 , $J_{\text{F}^4-\text{F}^7}$ 18.5 Гц, $J_{\text{F}^4-3-\text{CF}_2}$ ~ 7 Гц, $J_{\text{F}^4-\text{F}^6}$ ~ 5 Гц), 54.3 и 54.6 уширенные сигналы $[1(3)-\text{CF}_2]$ [67]. Найдено, $[M]^+$ 313.9538. C_9ClF_9 . Вычислено, M 313.9539.

Октафтор-5,6-дихлориндан (127). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 31.7 квинт (F^2 , $J_{2-\text{CF}_2-1,3-\text{CF}_2}$ ~ 4 Гц), 47.6 уширенный сигнал (F^4 , F^7), 54.1 уширенные сигнал $[1(3)-\text{CF}_2]$ [67]. Найдено, $[M]^+$ 329.9265. $\text{C}_9\text{Cl}_2\text{F}_8$. Вычислено, M 329.9244.

1,2,4,5-Тетрафтор-3-хлорбензол (144). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 21.7 м ($\text{F}^{2,4}$), 24.9 м ($\text{F}^{1,5}$) [140]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.05 т.т ($J_{\text{H}-\text{F}^{1,5}}$ 9.9, $J_{\text{H}-\text{F}^{2,4}}$ 7.2 Гц). ИК-спектр, cm^{-1} : 715, 846, 920, 937, 1136, 1178, 1248, 1455, 1515, 1635, 3093. Найдено, $[M]^+$ 183.9708. C_6HClF_4 . Вычислено: M 183.9703.

1-Трифторметил-2,3,5,6-тетрафтор-4-хлорбензол (147). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 23.4 м ($\text{F}^{2,6}$), 24.1 м ($\text{F}^{3,5}$), 106.6 т (CF_3 , $J_{\text{CF}_3-\text{F}^{2,6}}$ 22 Гц) [123]. ИК-спектр, cm^{-1} : 717, 845, 988, 1156, 1188, 1334, 1496, 1646. Найдено, $[M]^+$ 251.9600. C_7ClF_7 . Вычислено: M 251.9577.

Октафтор-4'-хлордифенил (149). $T_{\text{пл}}$. 90-91°C. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 1.7 м ($\text{F}^{3,5}$), 12.2 т.т (F^4 , $J_{\text{F}^4-\text{F}^{3(5)}}$ 21 Гц, $J_{\text{F}^4-\text{F}^{2(6)}}$ ~ 3 Гц), 22.7 м ($\text{F}^{3',5'}$), 24.4 м (4F). Найдено, $[M]^+$ 349.9561. $\text{C}_{12}\text{ClF}_9$. Вычислено, M 349.9545.

Реакции тиола 140 с SOCl_2 .

А. Из 0.12 г (0.60 ммоль) соединения **140** и 0.16г (13.45 ммоль) SOCl_2 . при нагревании при $\sim 200^\circ\text{C}$ в течение 5 ч получили смесь соединений

63, **142** и декафтордифенилполисульфидов в соотношении ~55 : 11 : 34. (данные ЯМР ^{19}F).

В ампулу помещали 2.77 г (13.84 ммоль) тиола **140** и затем порциями добавляли 3.30 г (27.74 ммоль) SOCl_2 . По окончании выделения газа, ампулу запаивали, помещали в металлический кожух и нагревали при 200-202°C в течение 24 часов. По окончании реакции ампулу охлаждали, вскрывали, содержимое переносили в колбу под слой воды со льдом (80-100 г) и перегоняли с паром. Продукт отделяли, сушили CaCl_2 и анализировали методами ЯМР ^{19}F и ГЖХ. Получено 2.52 г реакционной массы, содержащей по данным ГЖХ 97.3% соединения **63** (выход 88%).

Реакции тиола **140** с SO_2Cl_2 .

А. В ампулу помещали 2.76 г (13.79 ммоль) тиола **140** и затем порциями добавляли 4.01 г (27.74 ммоль) SO_2Cl_2 . По окончании выделения газа, ампулу запаивали, помещали в металлический кожух и нагревали при 203-205°C в течение 5 часов. По окончании реакции содержимое ампулы обрабатывали аналогично предыдущему опыту. Получено 2.55 г реакционной массы, содержащей по данным ГЖХ 98.3% соединения **63** (выход 90%).

Б. К 0.15 г (0.75 ммоль) тола **140** при комнатной температуре по каплям добавляли 0.21 г (15.56 ммоль) SO_2Cl_2 . По окончании выделения газа полученную смесь растворили в ~2 мл CH_2Cl_2 и анализировали с помощью ЯМР ^{19}F . Реакционная смесь содержала соединения **141** и **142** в соотношении ~ 5.5 : 94.5 (данные ЯМР ^{19}F).

4.5. СИНТЕЗ БРОМПОЛИФТОРАРЕНОВ ИЗ ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ PBr_5 И Br_2 .

Реакции тиола **140** с PBr_5 . В ампулу помещали 2.27 г (11.34 ммоль) тиола **140** и порциями добавляли 10.13 г (23.53 ммоль) PBr_5 . По окончании

выделения газа, ампулу запаивали. Ампулу помещали в металлический кожух и нагревали при 218-220°C в течение 5 часов. По окончании реакции ампулу охлаждали с помощью жидкого азота, вскрывали. Получено 11.49 г реакционной массы, содержащей по данным ГХ-МС 46% соединения **64** и 50% Br₃PS (**206**). Далее содержимое переносили в колбу под слой воды со льдом (~60 г). Смесь перемешивали 2 часа на магнитной мешалке с целью гидролиза соединений фосфора, затем подщелачивали Na₂CO₃ и перемешивали еще 2 часа, перегоняли с паром. Продукт (2.44 г) отделяли, сушили CaCl₂ и анализировали методами ЯМР ¹⁹F и ГЖХ. Содержание соединения **64** - 98.3% (по данным ГЖХ) и дисульфида **3** - 0.5% (по данным ГЖХ).

Идентификацию соединения **206** проводили по спектру ЯМР ³¹P (δ , м.д.: -115.3 с [141]), а также с помощью ГХ-МС. Полный масс-спектр соединения **206**: 306 (15.1), 304 (42.3), 302 (42.2), 300 (14.6; Br₃PS), 225 (52.8), 223 (100), 221 (51.0; Br₂PS), 193 (3.7), 191 (7.4), 189 (3.7; Br₂P), 112 (6.4), 110 (6.5; BrP), 81 (6.6), 79 (6.7; Br), 63 (26.0; PS), 32 (1.5; S), 31 (3.0; P).

Аналогично 2.12 г (10.59 ммоль) тиола **140** и 89.14 г (21.23 ммоль) PBr₅ (218-220°C, 8 часов) получили 2.21 г реакционной массы с содержанием соединения **64** - 99.1% по данным ГЖХ, выход 84%.

После смешения 0.09 г (0.45 ммоль) соединения **140** с 0.39 г (0.91 ммоль) PBr₅ при комнатной температуре получили соединение **141** (данные ЯМР ¹⁹F), без образования других полифтораренов.

Реакция тиола 140 с PBr₃ + Br₂. Из 2.09 г (10.44 ммоль) соединения **140**, 5.68 г (20.98 ммоль) PBr₃ и 3.45 г (21.59 ммоль) Br₂ (218-220°C, 5 часов) получили 2.25 г реакционной массы с содержанием соединения **64** - 93.1% (по данным ГЖХ) и дисульфида **141** - 4.4% (по данным ГЖХ).

Реакция тиола 140 с PBr₃. Нагреванием 2.09 г (10.44 ммоль) тиола **140** и 5.77 г (21.32 ммоль) PBr₃ (218-220°C, 5 часов) получили 1.91 г реакционной

массы, содержащую исходный тиол **140** (60.1% по данным ГЖХ) и дисульфид **141** (37.0 % по данным ГЖХ).

Общая методика реакции полифторарентиолов с Br₂ в ампулах. В ампулу помещали полифторарентиол и порциями добавляли бром. По окончании выделения газа, ампулу запаивали, помещали в металлический кожух и нагревали. По окончании реакции ампулу охлаждали с помощью жидкого азота, вскрывали, содержимое переносили в колбу под слой воды (80-100 мл). Избыток брома удаляли с помощью сульфита натрия. Затем реакционную массу перегоняли с паром. Продукт отделяли, сушили CaCl₂ и анализировали методами ГЖХ, ЯМР ¹⁹F и при необходимости ЯМР ¹H. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Синтез бромполифтораренов из полифторарентиолов и Br₂

№ опы-та	Соединение, г (ммоль)	Бром, г (ммоль)	Моль-ное соотношение тиола к Br ₂	Темпе-ратура, °С	Вре-мя, ч	Выход смеси, г	Содержание продукта по ГЖХ, % (выход)
1	140 , 2.01 (10.04)	3.31 (20.71)	2.06	218-220	5	2.05	64 , 52.7 ^A (44)
2	140 , 2.05 (10.24)	3.39 (21.21)	2.07	218-220	8	2.11	64 , 72.7 ^B (61)
3	140 , 2.02 (10.09)	3.32 (20.77)	2.06	218-220	16	2.15	64 , 91.5 ^B (79)
4	140 , 2.10 (10.49)	3.46 (21.65)	2.06	218-220	22	2.32	64 , 99.7 (89)
5	140 , 2.08(10.39)	5.10 (31.91)	3.07	218-220	16	2.34	64 , 99.8 (91)
6	140 , 2.89 (14.44)	9.51 (59.51)	4.12	200-222	16	3.34	64 , 99.9 (94)
7	140 , 2.76 (13.79)	9.08 (56.82)	4.12	250-255	16	3.18	64 , 96.5 ^Г (90)
8	141 , 3.11(7.81)	5.11 (31.98)	4.1	219-221	16	3.65	64 , 99.8 (94)
9	143 , 2.76 (15.15)	9.91 (62.01)	4.1	218-220	16	3.21	157 , 99.0 (92)
12	145 , 3.49 (16.11)	11.2 (69.83)	4.3	201-203	12	4.00	150 , 91.9 ^Д (87)
13	145 , 3.46 (15.98)	10.4 (65.02)	4.1	185-187	16	3.41	150 , 98.3 ^Е (80)
14	148 , 2.06 (5.92)	3.95 (24.72)	4.2	218-220	24	2.09	158 , 99.0 (88)
14	149 , 3.33 (13.31)	8.53 (53.38)	4.0	238-240	16	3.61	135 , 99.8 (91)
10	151 , 2.52 (9.65)	6.30 (39.42)	4.1	220-222	16	2.68	56 , 98.7 (89)
15	152 , 2.79 (8.94)	6.02 (37.67)	4.2	238-240	16	3.05	160 , 98.5 (94)
16	153 , 3.74 (11.38)	7.79 (48.75)	4.3	150-152	82	3.81	165 , 98.3 ^Ж (88)
17	156 , 7.31 (31.37)	20.09 (125.71)	4.3	149-151	72	8.09	163 , 93.5 ^З (86)
18	159 , 2.73 (7.32)	4.73 (29.60)	4.0	238-240	16	2.90	161 , 99.7 (94)
19	162 , 3.54 (14.19)	9.23 (57.57)	4.1	149-151	72	3.63	164 , 91.8 ^И (79)

^AСодержание дисульфида **141** в реакционной смеси составило 46.7% по данным ГЖХ. ^BСодержание дисульфида **141** в реакционной смеси составило 27.0% по данным ГЖХ. ^BСодержание дисульфида **141** в реакционной смеси составило 7.9% по данным ГЖХ. ^ГПо данным ГХ-МС в реакционной смеси содержатся полибромполифторбензолы в количестве 3.4% (ГЖХ). ^ДПо

данным ГХ-МС в реакционной смеси содержится арен **56** в количестве 8% (ГЖХ). ^ЕПо данным ГХ-МС в реакционной смеси содержится арен **56** в количестве 1.4% (ГЖХ). ^ЖПо данным ГХ-МС в реакционной смеси содержатся дибромтрифторхлорбензолы в количестве 2.5% (ГЖХ). ^ЗПо данным ГХ-МС в реакционной смеси содержатся дибромдифтордихлорбензолы в количестве 6.9% (ГЖХ). ^ИПо данным ГХ-МС в реакционной смеси содержится индан **161** в количестве 0.3% (ГЖХ).

В ампулу помещали соединение **140** (0.17 г (0.85 ммоль)) и порциями добавляли бром (0.61 г (3.80 ммоль)). По окончании выделения газа, ампулу запаивали. Ампулу помещали в металлический кожух и нагревали при ~220°C 8 часов. По окончании реакции ампулу охлаждали, вскрывали, выливали в воду. Избыток брома удаляли с помощью сульфита натрия, экстрагировали ~2 мл хлористого метилена и анализировали с помощью ЯМР ¹⁹F (**64** : **141** ~84 : 16 по данным ЯМР ¹⁹F).

1,4-Дибром-2,3,5,6-тетрафторбензол (56). Т. пл. 79-81°C (лит T_{пл} 78-81°C [142]). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ , м.д.: 30.6 с. [142]. Найдено, [M]⁺ 305.8304. C₆Br₂F₄. Вычислено: M 305.8316.

1-Бром-4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторбензол (135). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ , м.д.: 23.1 м (F^{3,5}), 31.7 м (F^{2,6}), 105.5 т (CF₃, J_{CF₃-F^{3,5}} 22 Гц) [71]. ИК-спектр, см⁻¹: 716, 818, 984, 1155, 1183, 1331, 1499, 1645. Найдено: [M]⁺ 295.9096 C₇BrF₇. Вычислено: M 295.9072.

1-Бром-2,3,5,6-тетрафтор-4-хлорбензол (150). T_{пл} 55-57°C. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ , м.д.: 22.6 м (F^{3,5}), 30.3 м (F^{2,6}). УФ-спектр (гексан), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ ,): 222 (4.00). ИК-спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1742, 1634, 1493, 1462, 995, 964, 808, 594. Найдено, %: C 27.20; Br 30.50; Cl 13.30; F 29.17. M⁺ 261.8801 C₆BrClF₄. Вычислено, %: C 27.36; Br 30.33; Cl 13.46; F 28.85. M⁺ 261.8803.

1-Бром-2,3,5,6-тетрафторбензол (157). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ , м.д.: 24.8 м (F^{3,5}), 29.1 м (F^{2,6}). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 7.10 т.т (J_{H-F^{3,5}} 9.5 Гц, J_{H-F^{2,6}} 7.0

Гц). ИК-спектр, cm^{-1} : 699, 847, 863, 913, 929, 1132, 1176, 1237, 1445, 1501, 1626, 3085. Найдено, $[M]^+$ 227.9205. C_6HBrF_4 . Вычислено: M 227.9198.

4-Бромнофтордифенил (158). Т. пл. 97-99°C (лит $T_{\text{пл}}$ 97-98°C [143]). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 1.3 м ($\text{F}^{3',5'}$), 12.4 т.т ($\text{F}^{4'}$, $J_{\text{F}^{4'}-\text{F}^{3'(5')}} 21$ Гц, $J_{\text{F}^{4'}-\text{F}^{2'(6')}} \sim 3$ Гц), 24.6 м ($\text{F}^{2',6'}$), 25.2 м ($\text{F}^{2,6}$), 30.1 м ($\text{F}^{3,5}$) [143]. Отнесение сигнала при δ 24.6 м.д. к сигналу атома фтора в положении 2',6' основано на наличии в тонкой структуре мультиплета J равных ~ 3 Гц. Найдено, $[M]^+$ 393.9045. $\text{C}_{12}\text{F}_9\text{Br}$. Вычислено, M 393.9040.

5-Бромнофториндан (160). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 22.8 д.д.т (F^7 , $J_{\text{F}^7-\text{F}^6} 21$ Гц, $J_{\text{F}^7-\text{F}^4} 19$ Гц, $J_{\text{F}^7-1-\text{CF}_2} 7$ Гц), 32.1 квинт (F^2 , $J_{\text{F}^2-1,3-\text{CF}_2} 4.5$ Гц), 48.7 д. м (F^6 , $J_{\text{F}^6-\text{F}^7} 21$ Гц), 53.7 д.т.д (F^4 , $J_{\text{F}^4-\text{F}^7} 19$ Гц, $J_{\text{F}^4-3-\text{CF}_2} 7.5$ Гц, $J_{\text{F}^4-\text{F}^6} 5$ Гц), 54.5 уширенный сигнал [1(3)- CF_2], 55.1 уширенный сигнал [1(3)- CF_2] [135].

5,6-Дибромоктафториндан (161). Т. пл. 37.5-38.5°C (пентан). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 31.6 м (F^2), 53.6 м [1(3)- CF_2], 57.8 м ($\text{F}^{4,7}$). ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1724, 1624, 1607, 1460, 1439, 1398, 1331, 1290, 1246, 1221, 1205, 1159, 1096, 1051, 949, 874, 800, 689, 671, 575, 536. Найдено, %: C 26.09; F 36.37; Br 38.08. M^+ 417.8230. $\text{C}_9\text{Br}_2\text{F}_8$. Вычислено, %: C, 25.74; F, 36.20; Br 38.06. M^+ 417.8234.

1-Бром-2,4,5-трифтор-3,6-дихлорбензол (163). Перегонкой в вакууме (~ 12 мм рт. ст.) 4.74 г реакционной смеси получили 2.64 г фракции с т.кип. 94-95°C и чистотой 98.3% и 1.27 г фракции с т.кип. $\sim 95^\circ\text{C}$ и чистотой 95.1% по данным ГЖХ. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 27.6 д.д (F^5 , $J_{\text{F}^5-\text{F}^4} 21$, $J_{\text{F}^5-\text{F}^2} 9.5$ Гц), 28.9 д (F^4 , $J_{\text{F}^4-\text{F}^5} 21$ Гц), 57.0 д (F^2 , $J_{\text{F}^2-\text{F}^5} 9.5$ Гц). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 225 (4.06), 280 (2.85). ИК-спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 1597, 1468, 1441, 1354, 1308, 1076, 964, 874, 748, 700, 638. Найдено, %: C 25.91; Br 28.50; Cl 25.17; F 20.26. $[M]^+$ 277.8508 $\text{C}_6\text{BrCl}_2\text{F}_3$. Вычислено, %: C 25.75; Br 28.55; Cl 25.34; F 20.36. M^+ 277.8507.

1-Бром-2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензол (164) Перегонкой в вакууме (~12 мм рт. ст.) 2.69 г реакционной смеси получили 1.20 г фракции с т.кип. ~127°C и чистотой 96.9% и 0.94 г фракции с т.кип. 127-128°C и чистотой 96.5% по данным ГЖХ. $T_{пл}$ 94-96°C. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 52.5 д (F^5 , $J_{F^5-F^2}$ 11 Гц), 60.4 д (F^2 , $J_{F^2-F^5}$ 11 Гц). $\lambda_{макс}$, нм ($lg\epsilon$): 229 (4.12), 232 (4.13), 282 (3.26, плечо), 290 (3.35). ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} 1435, 1387, 1287, 1252, 901, 881, 860, 698, 677, 631. Найдено, %: C 24.50; Br 27.00; Cl 35.90; F 13.03. $[M]^+$ 293.8210 $C_6BrCl_3F_2$. Вычислено, %: C 24.32; Br 26.97; Cl 35.89; F 12.82. M^+ 293.8212.

5-бромнонафтор-6-хлориндан (165). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 31.8 квинт (F^2 , $J_{2-CF_2-(1)3-CF_2} \sim 4.5$ Гц), 48.5 д.т (F^7 , $J_{F^7-F^4}$ 19.5 Гц, $J_{F^7-1-CF_2}$ 7.5 Гц), 53.8 и 54.6 уширенные мультиплеты [$1(3)-CF_2$], 56.7 д.т (F^4 , $J_{F^4-F^7}$ 19.5 Гц, $J_{F^4-3-CF_2}$ 7.5 Гц). УФ спектр, $\lambda_{макс}$, нм ($lg\epsilon$): 234 (3.93), 279 (3.34), 287 (3.42). ИК спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 1612, 1464, 1441, 1408, 1315, 1302, 1248, 1207, 1157, 1099, 1059, 966, 949, 880, 818, 702, 673, 592, 579, 546. Найдено, %: C 28.36; Br 21.50; Cl 9.90; F 40.44. $[M]^+$ 373.8732. C_9BrClF_8 . Вычислено, %: C 28.79; Br 21.28; Cl 9.44; F 40.48. M^+ 373.8739.

4.6. СОПИРОЛИЗ ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ С ХЛОРОМ, ЕГО ИСТОЧНИКАМИ ($SOCl_2$, SO_2Cl_2) И БРОМОМ.

Общая методика реакций сопиролиза. Процесс проводили в кварцевой трубке (400 × 20 мм), нагреваемой в электрической трубчатой печи. Исходное соединение помещали в капельную воронку (при необходимости его расплавляли), присоединенную к реактору. Перед началом подачи систему предварительно продували аргоном. Жидкое соединение подавали одновременно с током Cl_2 . Скорость подачи хлора составляла ~44 г·ч⁻¹; время подачи реагентов приведено в таблицах 4 и 5. В

реакциях с источниками хлора (SOCl_2 , SO_2Cl_2), а также с Br_2 подачу реагентов в реактор осуществляли из отдельных капельных воронок в токе Ar ($3-5 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$), при этом скорость подачи полифторарентиола (гетарентиола) составляла $20-25 \text{ г}\cdot\text{ч}^{-1}$ (таблицы 4 - 7). По окончании прибавления исходного соединения в реактор подачу Cl_2 , Br_2 , либо SOCl_2 , SO_2Cl_2 также прекращали. При сопиролизе с хлором продукты реакции собирали в одном случае под слоем ледяной воды (таб. 4, оп. 1-2, 7-8, таб. 5), температуру собранной смеси повышали до комнатной, смесь отделяли и затем перегоняли с паром, полученный дистиллят отделяли, сушили CaCl_2 и анализировали методами ГЖХ, ГХ-МС и ЯМР; в другом случае – собирали в приемник, охлаждаемый жидким азотом (таб. 4, оп. 3-6). Затем смесь медленно размораживали и анализировали с помощью спектроскопии ЯМР.

В случае сопиролиза с бромом либо источниками хлора реакцию смесь собирали в приемнике, охлаждаемом ледяной водой. Далее температуру реакционной массы повышали до комнатной температуры и смесь перегоняли с паром. В случае с бромом реакционную массу предварительно обрабатывали раствором сульфита натрия для удаления избытка брома. После перегонки с паром полученный дистиллят отделяли, сушили CaCl_2 и анализировали с помощью ГЖХ и ЯМР.

Результаты сопиролиза приведены в таблицах 4 (стр. 119), 5 (стр. 120), 6 (стр. 122) и 7 (стр. 123).

Таблица 4.

Сопиролиз пентафторбензолтиола (140), декафтордифенилдисульфида (141) и пентафторбензолсульфенилхлорида (142) с хлором

№ опыта	Соединение, г (ммоль)	Мольное отношение Cl ₂ :Соединение	Температура, °С	Время подачи реагентов, мин	Выход смеси, г	Продукты реакции	Продукты реакции, содержание в смеси (ГЖХ), %, (выход, %)
1	140 , 9.48 (47.40)	3.7	395-400	17.2	8.74	63	99.1 (90)
2	140 , 8.38 (41.90)	3.5	290-300	14.2	5.52	63 141	72.4 (47) 5.6 (3.7)
					2.03 ^A	141	54.4 (13)
3	140 , 12.50 (62.50)	4.2	290-295	25.7	15.00	63 142	49.3 (58) ^B 34.3 (35) ^B
4	140 , 9.32 (46.60)	3.6	~145	16.3	10.95	63 142	1.5 (1.8) ^B 97.9 (98) ^B
5	140 , 10.06 (50.30)	0.24	290-300	1.2	9.22	63 140 141	<1 ^B 35.7 ^B 60.7 (56) ^B
6	140 , 10.94 (54.70)	0.5	295-300	2.8	11.02	63 141 142	2.5 (2.5) ^B 84.9 (86) ^B 11.8 (10) ^B
7	141 , 7.97 (20.03)	9.1	405-410	17.7	7.35	63	99.2 (90)
8	142 , 10.63 (45.33)	4.0	395-405	17.7	8.71	63	97.8 (93)

^AКубовый остаток. ^BПо данным ЯМР ¹⁹F.

Термолиз сульфенилхлорида (142) проводили в кварцевой трубке (400 × 20 мм), нагреваемой в электрической трубчатой печи 7.0 г(30.1 ммоль) соединения **142** подавали равномерно из капельной воронки в реактор в течение 11 мин в токе аргона (5-6 л/ч) при ~395°C. Получено 6.4 г реакционной массы, которая, по данным ЯМР ¹⁹F спектроскопии, не содержала исходного соединения **142**. Из 5.8 г этой массы перегонкой с паром получено 3.4 г смеси, содержащей по данным ГХ-МС, 66.7% соединения **63**, 27.9% дисульфида **141**, а также 2.0% декафтордифенилсульфида и 0.3% декафтордифенилтрисульфида. Найденное процентное соотношение соединений **63** и **141** в данной смеси согласуется с данными спектра ЯМР ¹⁹F. Состав кубового остатка не исследовали.

Таблица 5
Сопиролиз полифторарентиолов с хлором

№ опы-та	Соединение, г (ммоль)	Мольное соотношение Cl ₂ : арентиол	Температура, °С	Время подачи реагентов, минут	Выход смеси, г	Продукт реакции, содержание в смеси (ГЖХ), %, (выход, %)
1	143 , 8.24 (45.27)	4.2	~400	18.3	7.87	144 , 99.1 (93)
2	145 , 8.48 (39.17)	3.9	395-405	14.8	7.13	109 , ~100 (83)
3	146 , 9.25 (37.00)	4.5	390-395	16.0	8.79	147 , 99.1 (93)
4 ^A	148 , 4.60 (13.21)	5.3	~400	6.0	4.46	149 , 92.0 (84)
5	152 , 40.40 (129.42)	3.3	410-420	41.7	39.88	126 , 98.4 (96)
6	153 , 4.12 (12.54)	4.7	410	5.7	3.75	127 , 99.7 (90)
7	155 , 2.86 (12.27)	3.1	400-405	3.7	2.63	110 , 98.4 (90)
8	156 , 3.75 (16.09)	3.3	~400	5.2	3.19	110 , 99.9 (84)
9	Смесь трифтордихлорбензолтиолов 154 , 155 и 156^B 81.57 (347.58)	3.1	~400	105.0	75.65	110 , 99.1 (90)
10	167 , 5.11 (17.02)	3.2	405-415	5.3	4.83	168 , 99.4 (93)
11	170 , 5.87 (19.56)	3.3	400-405	6.2	5.17	171 , 96.4 (84)
12	173 , 8.87 (48.47)	4.1	400-405	19.0	8.59	91 , 99.9 (95)
13	174 , 7.36 (26.71)	4.1	410-420	11.0	7.19	175 , 97.8 (95)
14	176 , 3.13 (15.68)	3.1	410	4.7	2.93	92 , 98.1 (91)

^AСкорость подачи хлора составляла ~50 г·ч⁻¹. ^Bсоотношение тиолов **154**, **155** и **156**: ~70 : 14 : 16 по данным ЯМР ¹⁹F

Таблица 6

Сопиролиз полифторарентиолов с бромом

№ опыта	Соединение, г (ммоль)	Бром, г (ммоль)	Мольное соотношение Br ₂ : арентиол	Температура, °С	Выход смеси, г	Продукт реакции, содержание в смеси (ГЖХ), %, (выход, %)
1	140 , 1.0 (5.00)	0.90 (5.63)	1.1	500	0.85	64 , 94 (65)
2	140 , 7.38 (36.90)	16.51 (103.19)	2.8	400	4.93	64 , 77 ^A (42)
3	140 , 7.31 (36.55)	15.87 (99.19)	2.7	500	7.71	64 , 97 (83)
4	140 , 1.00 (5.00)	2.70 (16.88)	3.4	650	0.92	64 , 97 (72)
5	141 , 1.00 (2.51)	1.50 (9.38)	3.7	500	0.86	64 , 98 (68)
6	143^B , 6.60 (36.26)	19.26 (120.38)	3.3	500-510	7.44	157 , 97 ^B (87)
7	146 , 81.50 (326.00)	90.8 (567.50)	1.7	500	89.5	134 , 98 (91)
8	148 , 3.43 (9.85)	6.26 (39.17)	4.0	500	3.07	158 , 89 (70)
9	151 , 3.87 (14.83)	8.38 (52.44)	3.5	400	3.16	56 , 99 (69)
10	152 , 10.00 (32.05)	18.0 (112.50)	3.5	500	11.17	160 , 98 (95)
11	159 , 9.70 (26.00)	18.38 (114.88)	4.4	500	9.90	161 , 98 (85)
12	167 , 30.8 (102.67)	45.0 (281.25)	2.7	500-510	31.75	169 , 98 (87)
13	170 , 4.00 (13.33)	4.3 (26.88)	2.0	500	3.25	172 , 97 (68)
14	173 , 4.86 (26.56)	12.03 (75.19)	2.8	500	5.77	162 , 96 (91)

^AРеакционная смесь содержала 15% соединения **141** по данным ГЖХ.

^BВ качестве примеси содержится 0.84% тиофенола **140**, ^BВ продукте реакции присутствует 0.9% арена **64**.

Таблица 7

Сопиролиз 2,3,5,6-тетрафтор-4-хлорбензолтиола с Br₂

№ опыта	Соединение 145 , г (ммоль)	Бром, г (ммоль)	Мольное соотношение Br ₂ : 145	Температура, °С	Скорость подачи, Г·Ч ⁻¹	Выход смеси, г	Продукт реакции, содержание в смеси (ГЖХ), %, (выход, %)		Мольное отношение ^А 150 к 56
							Соединение, 150	Соединение, 56	
1	43.50 (200.85)	88.10 (551.54)	2.8	350	24.1	22.8 ^Б	92.7 (40)	3.8 (1)	97 : 3
2	4.07 (18.79)	8.77 (54.81)	2.9	450	20.3	4.24	71.6 (61)	26.2 (19)	76 : 24
3	2.75 (12.70)	9.36 (58.50)	4.6	550	22.7	2.95	21.0 (18)	77.7 (58)	24 : 76
4	3.04 (14.04)	13.80 (86.60)	6.2	650	21.9	2.94	22.9 (18)	64.1 (44)	29 : 71

^АМольное соотношение продуктов реакции в реакционной смеси рассчитано по данным ГЖХ. ^БКубовый остаток экстрагировали СНСl₃ 3×20 мл, после упаривания на ротационном испарителе получили 21.14 г с содержанием тиола **145** 56.1% по данным ГЖХ.

2,3,6-Трифтор-4,5-дихлорпиридин (91). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: 21.3 д.д (F³, J_{F³-F⁶} 26.5 Гц [136], J_{F³-F²} 20 Гц), 75.4 д.д, линии уширены (F², J_{F²-F³} 20 Гц, J_{F²-F⁶} 13 Гц), 91.6 д.д (F⁶, J_{F⁶-F³} 26.5 Гц [136], J_{F⁶-F²} 13 Гц) [51]. УФ-спектр, λ_{макс}, нм (lgε): 213 (3.56, плечо), 275 (3.48). ИК-спектр (пленка), ν, см⁻¹: 1611, 1556, 1455, 1425, 1374, 1316, 1260, 1212, 1161, 1087, 914, 878, 733, 637, 583. Найдено, %: С 30.11; Cl 34.96; F 28.52; N 6.64. [M]⁺ 200.9357. C₅Cl₂F₃N. Вычислено, %: С 29.74; Cl 35.30; F 28.22; N 6.94. M 200.9354.

4-Бром-2,3,5,6-тетрафторпиридин (129). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 27.6 м ($\text{F}^{3,5}$), 74.4 м ($\text{F}^{2,6}$). ИК-спектр, cm^{-1} : 1622, 1481, 1463, 1232, 950, 864, 697, 565. Найдено: 228.9146 $[\text{M}]^+$ $\text{C}_5\text{BrF}_4\text{N}$. Вычислено: M 228.9150.

1,3-Бис(трифторметил)-2,4,5-трифтор-6-хлорбензол (168). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 27.5 д.д (F^5 , $J_{\text{F}^5-\text{F}^4}$ 21 Гц, $J_{\text{F}^5-\text{F}^2}$ 12.5 Гц), 36.4 квинт, линии уширены (F^4), 48.7 к.к.д (F^2 , $J_{\text{F}^2-1-\text{CF}_3}$ 33 Гц, $J_{\text{F}^2-3-\text{CF}_3}$ 22.5 Гц, $J_{\text{F}^2-\text{F}^5}$ 12.5 Гц), 105.3 д.д ($3-\text{CF}_3$, $J_{3-\text{CF}_3-\text{F}^4}$ 23.5 Гц, $J_{3-\text{CF}_3-\text{F}^2}$ 22.5 Гц), 105.5 д ($1-\text{CF}_3$, $J_{1-\text{CF}_3-\text{F}^2}$ 33 Гц). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 222 (3.91), 280 (3.43). ИК-спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 1639, 1605, 1493, 1464, 1437, 1374, 1344, 1240, 1201, 1151, 1079, 962, 899, 813, 736, 653. Найдено, %: С 31.58; Cl 11.72; F 56.72. $[\text{M}]^+$ 301.9544. C_8ClF_9 . Вычислено, %: С 31.76; Cl 11.72; F 56.52. M 301.9545.

1-Бром-2,4-бис(трифторметил)-3,5,6-трифторбензол (169). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 37.1 квинт, линии уширены (F^5), 37.9 д.д (F^6 , $J_{\text{F}^6-\text{F}^5}$ 22 Гц, $J_{\text{F}^6-\text{F}^3}$ 12.5 Гц), 49.8 к.к.д.д (F^3 , $J_{\text{F}^3-2-\text{CF}_3}$ 34.5 Гц, $J_{\text{F}^3-4-\text{CF}_3}$ 23, $J_{\text{F}^3-\text{F}^6}$ 12.5 Гц, $J_{\text{F}^3-\text{F}^5}$ 1.5 Гц), 105.5 д.д ($4-\text{CF}_3$, $J_{4-\text{CF}_3-\text{F}^5}$ 24 Гц, $J_{4-\text{CF}_3-\text{F}^3}$ 23 Гц), 105.9 д ($2-\text{CF}_3$, $J_{2-\text{CF}_3-\text{F}^3}$ 34.5 Гц). ИК-спектр, cm^{-1} : 1635, 1610, 1490, 1455, 1370, 1340, 1240, 1200, 1165, 946, 870. Найдено, %: С 27.72; Br 22.90; F 49.18. $[\text{M}]^+$ 345.9038. C_8BrF_9 . Вычислено, %: С 27.67; Br 23.05; F 49.28; M 345.9040.

1,4-Бис(трифторметил)-2,3,5-трифтор-6-хлорбензол (171). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 25.9 к.д.д (F^2 , $J_{\text{F}^2-1-\text{CF}_3}$ 32 Гц, $J_{\text{F}^2-\text{F}^3}$ 19.5 Гц, $J_{\text{F}^2-\text{F}^5}$ 13.5 Гц), 29.9 к.д (F^3 , $J_{\text{F}^3-4-\text{CF}_3}$ 23 Гц, $J_{\text{F}^3-\text{F}^2}$ 19.5 Гц), 50.6 к.д (F^5 , $J_{\text{F}^5-4-\text{CF}_3}$ 22 Гц, $J_{\text{F}^5-\text{F}^2}$ 13.5 Гц), 104.5 д ($1-\text{CF}_3$, $J_{1-\text{CF}_3-\text{F}^2}$ 32 Гц), 104.6 д.д ($4-\text{CF}_3$, $J_{4-\text{CF}_3-\text{F}^3}$ 23 Гц, $J_{4-\text{CF}_3-\text{F}^5}$ 22 Гц). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 204 (4.31), 294 (3.55). ИК-спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 1645, 1602, 1481, 1423, 1381, 1314, 1273, 1243, 1157, 1086, 961, 898, 810, 763, 723, 686. Найдено, %: С 31.84; Cl 11.82; F 56.24. $[\text{M}]^+$ 301.9541. C_8ClF_9 . Вычислено, %: С 31.76; Cl 11.72; F 56.52. M 301.9545.

1-Бром-2,5-бис(трифторметил)-3,4,6-трифторбензол (172). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 26.9 к.д.д (F^3 , $J_{\text{F}^3\text{-}2\text{-CF}_3}$ 33 Гц, $J_{\text{F}^3\text{-F}^4}$ 19 Гц, $J_{\text{F}^3\text{-F}^6}$ 13.5 Гц), 31.3 к.д (F^4 , $J_{\text{F}^4\text{-}5\text{-CF}_3}$ 23.5 Гц, $J_{\text{F}^4\text{-F}^3}$ 19 Гц), 61.1 к.д (F^6 , $J_{\text{F}^6\text{-}5\text{-CF}_3}$ 22 Гц, $J_{\text{F}^6\text{-F}^3}$ 13.5 Гц), 104.8 д (2-CF_3 , $J_{2\text{-CF}_3\text{-F}^3}$ 33 Гц), 104.9 д.д (5-CF_3 , $J_{5\text{-CF}_3\text{-F}^4}$ 23.5 Гц, $J_{5\text{-CF}_3\text{-F}^6}$ 22 Гц). ИК-спектр, cm^{-1} : 1475, 1450, 1375, 1310, 1190, 1170, 1155, 1075, 955, 875. Найдено, %: С 27.77; Br 22.90; F 49.32. $[M]^+$ 345.9048. C_8BrF_9 . Вычислено, %: С 27.67; Br 23.05; F 49.28. M 345.9040.

1-Трифторметил-2,3,6-трифтор-4,5-дихлорбензол (175). ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 26.8 д.д. (F^3 , $J_{\text{F}^3\text{-F}^2}$ 21 Гц, $J_{\text{F}^3\text{-F}^6}$ 11.5 Гц), 27.5 квинт, линии уширены (F^2), 49.1 к.д (F^6 , $J_{\text{F}^6\text{-CF}_3}$ 22.5 Гц, $J_{\text{F}^6\text{-F}^3}$ 11.5 Гц), 105.2 т (1-CF_3 , $J_{\text{CF}_3\text{-F}^{2,6}}$ 22.5 Гц). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg\epsilon$): 228 (3.85), 287 (3.60), 301 (3.61). ИК-спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 1626, 1586, 1476, 1409, 1362, 1319, 1259, 1155, 1093, 965, 900, 804, 690. Найдено, %: С 31.26; Cl 26.32; F 42.30. $[M]^+$ 267.9280. $\text{C}_7\text{Cl}_2\text{F}_6$. Вычислено, %: С 31.26; Cl 26.36; F 42.38; M 267.9276

Сопиролиз тиола 140 с SOCl_2 . Из 5.35 г (25.75 ммоль) тиола **140** и 11.06 г (93.03 ммоль) SOCl_2 при 395-405°C в течение 13.0 мин получено 2.74 г продукта (после перегонки с паром реакционной смеси). Содержание соединения **63** по данным ГЖХ – 82%, выход 41%. В неперегнавшемся с паром остатке (1.7 г) идентифицирован по данным ЯМР ^{19}F с использованием заведомого образца дисульфид **141** (содержание ~35%).

Сопиролиз тиола 140 с SO_2Cl_2 . Синтез соединения **63** осуществляли действием SO_2Cl_2 на тиол **140** при 395-400°C. Из 5.82 г (29.10 ммоль) тиола **140** и 11.24 г (83.33 ммоль) SOCl_2 при 395-400°C в течение 17.6 мин получено 5.53 г реакционной массы. Содержание соединения **63** по ГЖХ – 95%, выход 90%.

4.8. РЕАКЦИИ 1,2,4-ТРИФТОРТРИХЛОРБЕНЗОЛА С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ.

Реакция 1,2,4-трифтортрихлорбензола (110) с гидросульфидом калия. К раствору 76.55 г (0.33 моль) соединения **110** в 330 мл ДМФА при перемешивании прибавляли в течение 0.7 ч 170 мл раствора KSH в этиленгликоле (~ 4.1 моль·л⁻¹) при температуре не выше 35°C. Далее реакционную массу перемешивали 2.2 ч при 32–36°C и выливали в смесь 400 мл HCl_{конц.} и 700 г льда. Осадок отфильтровывали, сушили в эксикаторе над CaCl₂. Получили 75.52 г вещества, содержащего, по данным ГЖХ, 99.5% сухой смеси тиолов **162**, **188** и **189** (выход 91%) в соотношении $\sim 99 : <0.5 : <0.5$ (данные ЯМР ¹⁹F).

Для смеси соединений **162**, **188** и **189** найдено, %: С 28.84; Н 0.35; Cl 42.40; F 15.02; S 12.80. C₆HCl₃F₂S. Вычислено, %: С 28.88; Н 0.40; Cl 42.63; F 15.23; S 12.85.

2,5-Дифтор-3,4,6-трихлорбензолтиол (162). Т. пл. 97.5-99°C. [возгонка, 140-150°C (12 мм рт. ст.)]. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ , м.д.: 49.5 д.д (F⁵, J_{F⁵-F²} 12 Гц, J_{F⁵-H} 1 Гц), 54.6 д.д (F², J_{F²-F⁵} 12 Гц, J_{F²-H} 2 Гц). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 4.08 д.д (SH J_{H-F²} 2 Гц, J_{H-F⁵} 1 Гц). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ), 218 (4.35), 244 (4.14), 289 (3.34), 297 (3.36). ИК-спектр (KBr), ν , см⁻¹: 2590, 1747, 1516, 1476, 1435, 1391, 1339, 1292, 1259, 1169, 1099, 1016, 988, 951, 887, 854, 799, 777, 754, 719, 669, 629. Найдено: [M]⁺ 247.8831, C₆HCl₃F₂S. Вычислено: M⁺ 247.8827.

2,4-Дифтор-3,5,6-трихлорбензолтиол (188). Спектр ЯМР ¹⁹F (из спектра смеси соединений **162**, **188** и **189**), δ , м.д.: 49.7 д (F⁴, J_{F⁴-F²} 1.5 Гц), 56.4 м (F²). Найдено [M]⁺ 248, 3Cl. Вычислено M 247.88.

3,4-Дифтор-2,5,6-трихлорбензолтиол (189). Спектр ЯМР ¹⁹F (из спектра смеси соединений **162**, **188** и **189**), δ , м.д.: 28.2 д (J_{FF} 21 Гц), 30.5 д (J_{FF} 21 Гц). Найдено [M]⁺ 248, 3Cl. Вычислено M 247.88

Реакция 1,2,4-трифтортрихлорбензола (110) с гидроксидом калия. К 1.11 г (4.72 ммоль) соединения **110** добавляли 0.63 г (11.63 ммоль) КОН и

3.16 г воды. Нагревали 5 сут в ампуле при 219–221°C. После охлаждения смесь обрабатывали смесью 2 мл $\text{HCl}_{\text{конц.}}$ и 2 мл воды, затем метиленхлоридом хлористым метиленом (3 × 3 мл). Экстракт сушили CaCl_2 . После удаления растворителя на роторном испарителе получили 0.97 г смеси веществ **110** : (**190** + **191** + **192**) ~87:13; **190**, **191** и **192** ~81 : 6 : 13 (данные ЯМР ^{19}F). Содержание соединения **140** 85.4%, смеси соединений **190**, **191** и **192** 14.6%, по данным ГЖХ.

2,5-Дифтор-3,4,6-трихлорфенол (190). Т. пл. 61–63°C (гексан). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 25.3 д (F^2 , $J_{\text{F}^2-\text{F}^5}$ 9.5 Гц), 46.7 д (F^5 , $J_{\text{F}^5-\text{F}^2}$ 9.5 Гц). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.46 уширенный сигнал (ОН). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$), 223 (4.06), 285 (3.20). ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3410, 1607, 1466, 1454, 1371, 1358, 1341, 1315, 1308, 1246, 1092, 881, 711, 644. Найдено, %: С 30.98; Н 0.75; Cl 45.50; F 16.22. $[M]^+$ 231.9053, $\text{C}_6\text{HCl}_3\text{F}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 30.87; Н 0.43; Cl 45.56; F 16.28. M^+ 231.9056.

2,4-Дифтор-3,5,6-трихлорфенол (191). Спектр ЯМР ^{19}F (по спектру смеси соединений **190**, **191** и **192**), δ , м.д.: 27.4 д (F^2 , $J_{\text{F}^2-\text{F}^4}$ 3 Гц), 41.6 д (F^4 , $J_{\text{F}^4-\text{F}^2}$ 3 Гц). Найдено: $[M]^+$ 232 3 Cl. Вычислено M 231.91.

3,4-Дифтор-2,5,6-трихлорфенол (192). Спектр ЯМР ^{19}F (по спектру смеси соединений **190**, **191** и **192**), δ , м.д.: 20.6 д (F^4 , $J_{\text{F}^4-\text{F}^3}$ 22 Гц), 27.2 д (F^3 , $J_{\text{F}^3-\text{F}^4}$ 22 Гц). Найдено: $[M]^+$ 232 3Cl. Вычислено M 231.91.

Взаимодействие 1,2,4-трифтортрихлорбензола (110) с изопропилатом натрия. К раствору 9.81 г (41.67 ммоль) соединения **110** в 30 мл изопропилового спирта при перемешивании и температуре не выше 68°C прибавляли раствор изопропилата натрия, полученного растворением 1.24 г (53.93 ммоль) натрия в 100 мл *i*-PrOH. Далее реакционную массу перемешивали 2 ч при 65–68°C, охлаждали и выливали в смесь 50 мл $\text{HCl}_{\text{конц.}}$ и 100 мл воды. Органический слой отделяли (11.09 г), сушили CaCl_2 . Содержание в смеси соединений **193**, **194** и **195**, по данным ГЖХ, 94%

(выход 91%), их соотношение ~90 : 4 : 6 (данные ЯМР ^{19}F). Перегонкой в вакууме (~33 мм рт.ст.) 10.11 г смеси соединений **193**, **194** и **195** получили 1.64 г фракции с т.кип. ниже 144°C с содержанием смеси этих изомеров 96% (данные ГЖХ) в соотношении ~89:4:7 (данные ЯМР ^{19}F), 6.26 г фракции с т.кип. 144–145°C, содержащей 98.1% (ГЖХ) смеси изомеров **193**, **194** и **195** в соотношении ~89:4:7 (данные ЯМР ^{19}F).

Для смеси соединений **193**, **194** и **195** найдено, %: С 39.70; Н 2.68; Cl 38.70; F 13.58. $[M]^+$ 273.9524, $\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_2\text{Cl}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 39.24; Н 2.56; Cl 38.60; F 13.79. M^+ 273.9525.

1-Изопропокси-2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензол (193). Спектр ЯМР ^{19}F (по спектру смеси соединений **193**, **194** и **195**), δ , м.д.: 33.5 д.м (F^2 , $J_{\text{F}^2\text{-F}^5}$ 9.5 Гц), 48.0 д (F^5 , $J_{\text{F}^5\text{-F}^2}$ 9.5 Гц). Спектр ЯМР ^1H (по спектру смеси соединений **193**, **194** и **195**), δ , м.д.: 1.36 д.д (2CH_3 , $J_{\text{CH}_3\text{-CH}}$ 6 Гц, $J_{\text{CH}_3\text{-F}^2}$ ~1 Гц), 4.52 сеп.д (CH , $J_{\text{CH-CH}_3}$ 6 Гц, $J_{\text{CH-F}^2}$ ~1 Гц).

1-Изопропокси-2,4-дифтор-3,5,6-трихлорбензол (194). Спектр ЯМР ^{19}F (по спектру смеси соединений **193**, **194** и **195**), δ , м.д.: 35.1 с (F^2), 46.8 с (F^4).

1-Изопропокси-3,4-дифтор-2,5,6-трихлорбензол (195). Спектр ЯМР ^{19}F (по спектру смеси соединений **193**, **194** и **195**), δ , м.д.: 25.8 д (J_{FF} 22 Гц), 28.2 д (J_{FF} 22 Гц).

Взаимодействие изопропоксипроизводных (193, 194 и 195) с серной кислотой. 5.09 г (18.48 ммоль) смеси соединений **193**, **194** и **195** с соотношением ~89 : 4 : 7 (данные ЯМР ^{19}F) и 30 мл ~83%-ной серной кислоты перемешивали 13 ч при 95–100°C. Затем охлаждали и обрабатывали CH_2Cl_2 (4×15 мл). Экстракт сушили CaCl_2 . Остаток после удаления растворителя на роторном испарителе (4.74 г) очищали возгонкой в вакууме (~10 мм рт.ст.) при 130–135°C. Получили 3.62 г вещества, содержащего, по

данным ГЖХ, 99.5% смеси соединений **190**, **191** и **192** в соотношении ~91 : 4 : 5 (данные ЯМР ^{19}F).

Для смеси соединений **190**, **191** и **192** найдено, %: С 30.90; Н 0.45; Cl 44.92; F 16.64. $[M]^+$ 231.9053, $\text{C}_6\text{HCl}_3\text{F}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 30.87; Н 0.43; Cl 45.56; F 16.28. M^+ 231.9056.

3.50 г Данной смеси перекристаллизовывали пять раз из гексана (на 1 г вещества использовали ~1 мл гексана). Получили 2.01 г смеси **190**, **191** и **192** с соотношением ~98: 1.5 : 0.5 (данные ЯМР ^{19}F).

Реакция 1,2,4-трифтортрихлорбензола (110) с жидким аммиаком. 5.21 г (22.13 ммоль) соединения **110** и 11.46 г (672.91 ммоль) жидкого аммиака нагревали 4 сут в закрытом металлическом сосуде при 45–50°C. После охлаждения непрореагировавший аммиак удаляли, смесь обрабатывали CH_2Cl_2 (5 × 10 мл). Экстракт сушили, после удаления растворителя на роторном испарителе масса вещества составила 4.81 г. Содержание смеси соединений **196**, **197** и **198**, по данным ГЖХ, 97.6% (выход 91%), соотношение ~92 : 1 : 7 (данные ЯМР ^{19}F). 4.51 г полученного вещества возогнали в вакууме (~10 мм рт.ст.) при 160–170°C. Получили 4.23 г вещества, содержащего, по данным ГЖХ, 99.1% смеси соединений **196**, **197** и **198** в соотношении ~92 : 1 : 7 (данные ЯМР ^{19}F).

Для смеси соединений **196**, **197** и **198** найдено, %: С 30.66; Н 0.84; Cl 45.75; F 16.37; N 5.77. Вычислено, %: С 31.00; Н 0.87; Cl 45.76; F 16.35; N 6.03.

2,5-Дифтор-3,4,6-трихлоранилин (196). Т. пл. 105-107°C. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 26.7 д (F^2 , $J_{\text{F}^2-\text{F}^5}$ 10 Гц), 45.9 д (F^5 , $J_{\text{F}^5-\text{F}^2}$ 10 Гц). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.26 с (NH_2). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ), 238 (4.16), 285 (3.45). ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3499, 3400, 1620, 1589, 1474, 1447, 1364, 1350, 1288, 1232, 1113, 870, 770, 716, 637, 592, 532. Найдено, %: С 30.90; Н 1.23; Cl 45.39; F 16.59; N

6.15. $[M]^+$ 230.9207, $C_6H_2Cl_3F_2N$. Вычислено, %: С 31.00; Н 0.87; Cl 45.76; F 16.35; N 6.03. M^+ 230.9215.

2,4-Дифтор-3,5,6-трихлоранилин (197). Спектр ЯМР ^{19}F (по спектру смеси соединений **196**, **197** и **198**), δ , м.д.: 28.1 д (F^2 , $J_{F^2-F^4}$ 4 Гц), 36.5 д (F^4 , $J_{F^4-F^2}$ 4 Гц). Найдено: $[M]^+$ 231, 3Cl. Вычислено M 230.92.

3,4-Дифтор-2,5,6-трихлоранилин (198). Спектр ЯМР ^{19}F (по спектру смеси соединений **196**, **197** и **198**), δ , м.д.: 15.9 д (F^4 , $J_{F^4-F^3}$ 22 Гц), 26.8 д (F^3 , $J_{F^3-F^4}$ 22 Гц). Найдено: $[M]^+$ 231, 3Cl. Вычислено M 230.92.

Ацетанилиды 199, 120 и 201. К раствору 4.01 г (17.25 ммоль) смеси соединений **196**, **197** и **198** в соотношении ~92 : 1 : 7 (данные ЯМР ^{19}F) в 7.03 г ледяной уксусной кислоты добавляли 0.91 г (6.63 ммоль) трихлорида фосфора. Реакционную массу перемешивали 3 ч при 50°C, затем охлаждали до комнатной температуры и выливали в 30 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили $CaCl_2$. Получили 4.30 г вещества, содержащего, по данным ГЖХ, 99.9% (выход 91%) смеси соединений **199**, **120** и **201** в соотношении ~92 : 1.5 : 6.5 (данные ЯМР ^{19}F)

Для смеси соединений **199**, **120** и **201** найдено, %: С 34.86; Н 1.63; Cl 38.60; F 14.26; N 4.66. Вычислено, %: С 35.01; Н 1.47; Cl 38.75; F 13.84; N 5.10.

4.11 г полученной смеси дважды перекристаллизовывали из ацетонитрила (на 1 г вещества использовали ~10 мл ацетонитрила). Получили 2.74 г соединения **199**, содержащего примеси соединений **200** и **201** (менее 0.5% каждого) (данные ЯМР ^{19}F).

2,5-Дифтор-3,4,6-трихлорацетанилид (199). Т. пл. 190-191.5°C. Спектр ЯМР ^{19}F $[(CD_3)_2CO]$, δ , м.д.: 47.2 д (J_{FF} 10 Гц), 48.9 д (J_{FF} 10 Гц). Спектр ЯМР 1H $[(CD_3)_2CO]$, δ , м.д.: 2.17 с (3H, CH_3), 9.23 с (H, NH). УФ-спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ), 230 (3.73 плечо), 288 (3.08). ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3242, 3196, 3107, 3017, 2932, 2770, 1682, 1593, 1564, 1522, 1458, 1414, 1375,

1271, 1231, 1092, 1040, 1011, 986, 880, 812, 727, 708, 667, 630, 600, 584, 536. Найдено, %: С 34.65; Н 1.59; Cl 38.73; F 13.87; N 4.79. $[M]^+$ 272.9323, $C_8H_4Cl_3F_2NO$. Вычислено, %: С 35.01; Н 1.47; Cl 38.75; F 13.84; N 5.10. M^+ 272.9321.

2,4-Дифтор-3,5,6-трихлорацетанилид (200). Спектр ЯМР ^{19}F (ацетон+ $CDCl_3$) (по спектру смеси соединений **199**, **200** и **201**), δ , м.д.: 48.4 с, 52.6 с. Найдено: $[M]^+$ 273, 3Cl. Вычислено M 272.93.

3,4-Дифтор-2,4,5-трихлорацетанилид (201) Спектр ЯМР ^{19}F (ацетон+ $CDCl_3$) (по спектру смеси соединений **199**, **200** и **201**), δ , м.д.: 29.0 д (J_{FF} 22 Гц), 31.4 д (J_{FF} 22 Гц). Найдено: $[M]^+$ 273, 3Cl. Вычислено M 272.93.

Взаимодействие 2,5-дифтор-3,4,6-трихлорацетанилида (199) с водным раствором гидроксида натрия. Смесь 1.01 г (3.68 ммоль) соединения **199** и 0.61 г (15.25 ммоль) NaOH в 3 мл воды перемешивали 4 сут при 85–90°C, затем охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали и сушили $CaCl_2$. Получили 0.78 г соединения **196** (чистота по данным ГЖХ – 98.9%). Выход 90%.

Реакция 1,2,4-трифтортрихлорбензола (110) с этилцианоацетатом. К раствору 5.08 г (21.58 ммоль) соединения **110** в 50 мл ДМФА добавляли 2.94 г (25.99 ммоль) этилцианоацетата и 6.04 г (43.70 ммоль) K_2CO_3 , перемешивали 4 ч при 95–100°C, затем охлаждали до комнатной температуры, выливали в смесь 20 мл $HCl_{конц.}$ и 100 мл воды. Сероватый осадок сушили $CaCl_2$. Вещество (6.41 г) содержит, по данным ГЖХ, 97.9% смеси соединений **202**, **203** и **204** (выход 89%) в соотношении ~97.5 : 1 : 1.5 (данные ЯМР ^{19}F).

После возгонки в вакууме (~10 мм рт.ст.) при 150°C получили белые кристаллы, т.пл. 79–81°C, при этом соотношение изомеров практически не изменилось.

Для смеси соединений **202**, **203** и **204** найдено, %: С 40.14; Н 1.84; Сl 31.87; F 11.55; N 4.23. Вычислено: С 40.22; Н 1.84; Сl 32.37; F 11.57; N 4.26.

Этил-2-циано-2-(2,5-дифтор-3,4,6-трихлорфенил)ацетат (202).

Спектр ЯМР ^{19}F (по спектру смеси соединений **202**, **203** и **204**), δ , м.д.: 49.2 д (J_{FF} 12 Гц), 50.7 д (J_{FF} 12 Гц). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.38 т (3CH_3 $J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2}$ 7 Гц), 4.34 м (2H, CH_2), 5.20 уш. с (H, CH). УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\lg \epsilon$), 222 (4.08), 280 (3.41 плечо), 288 (3.48). ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3020, 2989, 2970, 2908, 1747, 1597, 1443, 1417, 1392, 1371, 1335, 1319, 1298, 1284, 1250, 1221, 1182, 1093, 1070, 1036, 995, 912, 881, 852, 783, 766, 729, 688, 669, 640, 559, 457, 420. Найдено: $[M]^+$ 326.9431, $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{F}_2\text{NO}_2$. Вычислено: M^+ 326.9427.

Этил-2-циано-2-(2,4-дифтор-3,5,6-трихлорфенил)ацетат (203).

Спектр ЯМР ^{19}F ($\text{CH}_3\text{CN}+\text{CDCl}_3$) (по спектру смеси соединений **202**, **203** и **204**), δ , м.д.: 51.8 д (F^2 , $J_{\text{F}^2-\text{F}^4}$ 4 Гц), 57.7 д (F^4 , $J_{\text{F}^4-\text{F}^2}$ 4 Гц). Найдено: $[M]^+$ 327, 3Сl. Вычислено M 326.94.

Этил-2-циано-2-(3,4-дифтор-2,5,6-трихлорфенол)ацетат (204).

Спектр ЯМР ^{19}F ($\text{CH}_3\text{CN}+\text{CDCl}_3$) (по спектру смеси соединений **202**, **203** и **204**), δ , м.д.: 31.3 д (F^3 , $J_{\text{F}^3-\text{F}^4}$ 21 Гц), 38.8 д (F^4 , $J_{\text{F}^4-\text{F}^3}$ 21 Гц). Найдено: $[M]^+$ 327, 3Сl. Вычислено M 326.94.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод получения разнообразных хлор- и бромполифтораренов сопирилизом полифторарентиолов (ряды бензола, индана, дифенила, пиридина) с хлором ($\sim 400^\circ\text{C}$) или бромом ($\sim 500^\circ\text{C}$) в проточной системе. Процесс замещения тиольной группы на атомы хлора и брома протекает с высокой селективностью. Данный метод позволяет получать целевые соединения с хорошими выходами и при этом целевые продукты реакции обладают высокой чистотой. Высокая селективность процесса позволяет синтезировать изомерные хлор- или бромполифторароматические соединения в индивидуальном виде. Замена тиольной группы в полифторарентиолах на атом хлора также осуществляется с помощью SOCl_2 и SO_2Cl_2 , используемых в качестве источников хлора; процесс происходит в проточной системе при $\sim 400^\circ\text{C}$.
2. Осуществлена замена тиольной группы в полифторарентиолах на атомы хлора и брома с помощью источников хлора и брома при более низкой температуре ($\sim 200^\circ\text{C}$). В качестве источников хлора и брома использованы SOCl_2 , SO_2Cl_2 , PCl_5 и PBr_5 . Процесс происходит в течение нескольких часов и реализуется в ампулах. Для реакции бромирования может быть использована смесь $\text{PBr}_3 + \text{Br}_2$ или Br_2 . Целевые соединения получены с хорошими выходами и обладают высокой чистотой. Найдено, что пентафторбензолтиол легче превращается в бромпентафторбензол в реакции с PBr_5 , чем в реакции с Br_2 .
3. Предложен новый способ получения труднодоступного 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-дихлорбензола хлорированием смеси дихлорангирида тетрафторфталевой кислоты и 4,5,6,7-тетрафтор-3,3-дихлорфталида с помощью Cl_2 в проточной системе при $540\text{-}550^\circ\text{C}$.
4. Разработан новый метод получения труднодоступного 1,2,4-трифтортрихлорбензола, основанный на использовании технической

смеси изомерных тетрафтордихлорбензолов. Метод заключается во введении в тетрафтордихлорбензолы тиольной группы и её замещение на атом хлора. Процесс хлорирования осуществляется с помощью Cl_2 в проточной системе при $\sim 400^\circ\text{C}$ или периодически (в ампуле) с использованием PCl_5 ($\sim 200^\circ\text{C}$). 1,2,4-Трифтортрихлорбензол получен с хорошим выходом и обладает высокой чистотой.

5. Впервые изучены реакции 1,2,4-трифтортрихлорбензола с O-, S-, N- и C-нуклеофилами. Показано, что в реакциях нуклеофильного замещения в 1,2,4-трифтортрихлорбензоле преимущественно образуется изомер, содержащий заместитель в *орто*- и *пара*-положениях относительно атомов хлора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтезы фторорганических соединений. Ред. Кнунянц, И.Л., Якобсон, Г.Г. - М. Химия, 1973. - С. 86-214.
2. Шеппард У., Шартс К. Органическая химия фтора - М. Мир, 1972. - С. 13-80.
3. Реутов О.А., Курц А.Л. Бутин К.П. Органическая химия: в 4-х частях. М. БИНОМ, 2007, ч. 2. - С. 418.
4. Реутов О.А. Теоретические основы органической химии М. Изд-во Моск. Ун-та, 1964. - С. 487.
5. Schramm J. Ueber den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reaktionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen // Ber. - 1885. Jg. - 18. S. 606-609.
6. Губен И. Методы органической химии, Т. 3, вып. 3. ОНТИ, 1935. - С. 407.
7. Olah G., Parlath A., Varsanyi G. The Preparation and Examination of Organic Fluorine Compounds. Part XXIV. The Halogenation of Fluorobenzene // J. Chem. Soc. - 1957. - P. 1823-1829.
8. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии М., Химия, 1981, - С.231.
9. Hudlicky M. Chemistry of Organic Fluorine Compounds. Ellis Horwood Ltd., 1976. - P. 220.
10. Неницеску К.Д. Органическая химия. Том 2. Под ред. акад. М.И. Кабачника — М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963. С. 710.
11. Bobbio C., Rausis T., Schlosser M. Removal of Fluorine from and Introduction of Fluorine into Polyhalopyridines: An Exercise in Nucleophilic Heteroeneic Substitution // Chem. Eur. J. – 2005. - V. 11. - № 6. P. - 1903-1910.
12. Marsais F., Pineau P., Nivolliers F., Mallet M., Turck A., Godard A., Queguiner G. A new convergent route to 1-substituted ellipticines // J. Org. Chem., 1992- V. 57. - № 2. - P. 565-573.

13. Pat. WO03099816 A1 (2003) Imidazo-pyridine derivatives as ligands for gaba receptors.
14. Pat. WO2005/35496 A1 (2005). Process for the preparation of n-amino substituted heterocyclic compounds.
15. Marsais F., Guy Q. Review on the metallation of π -deficient heteroaromatic compounds : Regioselective ortho-lithiation of 3-fluoropyridine: Directing effects and application to synthesis of 2,3- or 3,4-disubstituted pyridines // Tetrahedron – 1983. - V. 39. - № 8. P. - 2009-2021.
16. Pat. DE2241562 (1973) Halogenierte Pyridinderivate und Verfahren zur Herstellung derselben
17. Li Z., Huang N. Syntheses of 2-chloro-4,5-difluorobenzoic acid // Org. Prep. Proced. Int. -1996. - V. - 28. - № 2. - P. 245-248.
18. Roe A., Montgomery J.A., Yarnall W.A., Hoyle V.A. The Preparation of Some Fluorophenothiazines // J. Org. Chem. 1956. - V.21. - № 1. - P. 28-31.
19. Надь М.М., Талалаева Т.В., Казенникова Г.В., Кочешков К.А. Фторированные стиролы. Сообщение 1. 2,4-Дифторстирол // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1959. - № 1. - С. 65-70.
20. Талалаева Т.В., Казенникова Г.В., Кочешков К.А. Фторированные стиролы. IV. 2, 5-Дифторстирол и 2,5-дифтор- β -фторстирол // ЖОХ. – 1959. - Т. 29. № 5. - С. 1593-1595.
21. Schlosser M., and Rausis T. The Structural Proliferation of 2,6-Difluoropyridine through Organometallic Intermediates // Eur. J. Org. Chem.- 2004, № 5. - P. 1018-1024.
22. Finger G.C., Reed F.H., Finerty L.L. Aromatic Fluorine Compounds. V. 1,3,5-Trifluorobenzene // J. Am. Chem. Soc. - 1951. - V. 73. - № 1. - P. 153-155.
23. Finger G.C., Reed F.H., Burness D.M., Fort D.M., Blough R.R. Aromatic Fluorine Compounds. II. 1,2,4,5-Tetrafluorobenzene and Related Compounds // J. Am. Chem. Soc. 1951. - V. 73. - № 1. - P. 145-149.

24. Якобсон Г.Г., Платонов В.Е., Ворожцов-мл. Н.Н. Ароматические фторпроизводные. XVI. Получение гексафторбензола и полифторхлорпроизводных бензола // ЖОХ. - 1965. - Т. 35. - №7. - С. 1158-1161.
25. Pat. GB1344636 (1974) Manufacture of halogenated pyridine derivatives.
26. Hellmann M., Bilbo A.J., Pummer W.J. Synthesis and Properties of Fluorinated Polyphenyls // J. Am. Chem. Soc. 1955. - V. 77. - № 14. - P. 3650-3651.
27. Hellmann M., Bilbo A.J. The Preparation of Two Fluorinated p-Dihalobenzenes // J. Am. Chem. Soc. - 1953. - V. 75. - № 18. - P. 4590-4591.
28. Burdon J., King D.R., Tatlow J.C. Aromatic polyfluoro compounds-XXXIV. Nucleophilic replacement reactions of tetrafluorohalogenobenzenes // Tetrahedron – 1966. - V. 22. - № 8. - P. 2541-2549.
29. Nield E., Stephens R., Tatlow J.C. Fluorocyclohexanes. Part VI. Some Hexa- and Pentafluorocyclohexenes and Their Dehydrofluorination // J. Chem. Soc. 1960. - № 10. - P. 3800-3806.
30. Добронравов П.Н., Штейнгарц В.Д. Фторсодержащие карбокатионы. XV. Электрофильное хлорирование пентафторбензола и гексафторнафталинов. Аренииевый ион, отвечающий замещению водорода хлором в 1-Н-гептафторнафталине // ЖОрХ. - 1977. - Т. 13. - № 8. - С. 1679-1684.
31. Bardin V.V., Furin G.G., Yakobson G.G. Aromatic Fluoroderivatives. XCVI. Reactions of Polyfluoroaromatic Compounds with Salts of the Fluorochloronium and Fluorobromonium cations // J. Fluorine Chem. 1983. - V. 23. - № 1. - P. 67–86.
32. Бровка В.В., Соколенко В.А., Якобсон Г.Г. Ароматические фторпроизводные. LIV. Алкилирование пентафторбензола 1,1,2-трихлортрифторэтаном и фтороформом в присутствии пятифтористой сурьмы // ЖОрХ. - 1974. - Т. 10. - № 2. - С. 300-303.

33. Якобсон Г.Г., Фурин Г.Г. Образование полифторированных дифенилов при взаимодействии пентафторбензола с продуктами хлорирования пергаллоидароматических соединений в пятифтористой сурьме // ЖОрХ. - 1975. - Т. 11. - № 3. - С. 659-660.
34. Фокин А.В., Студнев Ю.Н., Кротович И.Н., Фурин Г.Г., Якобсон Г.Г. Взаимодействие полифторароматических соединений с комплексом фторсульфата хлора с пятифтористой сурьмой // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1981. - № 4. - С. 927-928.
35. Бардин В.В., Якобсон Г.Г. Образование полифторированных дифенилов при взаимодействии полигаллоидбензолов с пентафторбензолом в пятифтористой сурьме // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. - № 10. - С. 2350-2352.
36. Pummer W.J., Wall L.A. Reactions of pentafluorohalobenzenes // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1959. - V. 63a. - № 2. - P. 167-169.
37. Nield E., Stephens R. Tatlow J.C. Aromatic Polyfluoro-compounds. Part I. The Synthesis of Aromatic Polyfluoro-compounds from Pentafluorobenzene // J. Chem. Soc. - 1959. - № 2. - P. 166-171.
38. Дворникова К.В., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г. Получение полифторбензотригалогенидов взаимодействием октафтортолуола и его производных с галогенидами алюминия. Синтез полифторстильбенов и декафтортолана // ЖОрХ. - 1991. - Т. 27. - № 4. - С. 609-618.
39. McVee E.T., Rapkin E. Pentafluorobenzoic Acid // J. Am. Chem. Soc. - 1951. - V. 73. - № 3. - P. 1366.
40. Платонов В.Е., Малышева В.В., Якобсон Г.Г. Термолитические превращения полифторароматических соединений. XIX. Взаимодействие декафтордифенила и октафторнафталина с фторидом калия и фторопластом-4 // Изв. Сиб. Отд. АН СССР. Сер. хим. - 1977. - № 2. - С. 133-191.

41. Позднякович Ю.В., Штейнгарц В.Д. Фторорганические карбокатионы. XVIII. Генерирование и некоторые превращения полифторированных флуоренильных катионов // ЖОрХ. - 1978. - Т. 14. № 3. - С. 603-609.
42. Prakash S.G. K., Mathew T., Hoole D., Esteves, P.M., Wang Q., Rasul G., Olah G.A. N-Halosuccinimide/BF₃-H₂O Efficient Electrophilic Halogenating System for Aromatics // J. Am. Chem. Soc. - 2004. - V. 126. - P. 15770-15776.
43. Finger G.C., Gortatowski M.J., Shiley R.H., White R.H. Aromatic Fluorine Compounds. VIII. Plant Growth Regulators and Intermediates // J. Am. Chem. Soc. - 1959. - V. 81. - P. 94-101.
44. Finger G.C., Oesterling R.E. Aromatic Fluorine Compounds. VI. Displacement of Aryl Fluorine in Diazonium Salts // J. Am. Chem. Soc. - 1956. - V. 78. - № 11. - P. 2593-2596.
45. Pat. US2007078155 A1 (2007) Naphthyridin derivatives.
46. Brooke G.M., Forbes E.J., Richardson R.D., Stacey M., Tatlow J.C. Aromatic Polyfluoro-compounds. Part XXI. Reactions of the Pentafluorobenzenediazonium Ion // J. Chem. Soc. 1965. - № 7. - P. 2088-2094.
47. Chambers R.D., Close D., Musgrave W.K.R., Waterhouse J.S., Williams D.L.H. Mechanisms for Reactions of Halogenated Compounds. Part 2. Orienting Effects of Substituents in Nucleophilic Aromatic Substitution // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. - 1977. - № 13. - P. 1774-1778.
48. Birchall J.M., Haszeldine R.N., Parkinson A.R. Polyfluoroarenes. Part V. Pentafluorophenylhydrazine and Pentafluorophenyl Radical // J. Chem. Soc. - 1962. - № 12. - P. 4966-4977.
49. Starck M., Kadjane P., Bois E., Darbouret B., Incamps A., Ziessel R., Charbonnière L.J. Towards Libraries of Luminescent Lanthanide Complexes and Labels from Generic Synthons // Chem. Eur. J. - 2011. - V. 17. - № 33. - P. 9164 – 9179.

50. Manfred Schlosser,* Carla Bobbio, and Thierry Rausis Regiochemically Flexible Substitutions of Di-, Tri-, and Tetrahalopyridines: The Trialkylsilyl Trick // J. Org. Chem., 2005. - V. 70. - № 7. - P. 2494-2502.
51. Chambers R.D., Waterhouse J.S., Williams D.L.H. Mechanisms for Reactions of Halogenated Compounds. Part 1. Activating Effects of Polyfluoropyridines in Reactions with Ammonia // J.C.S. Perkin Trans. II. - 1977. - № 2. - P. 585-588.
52. Talik T., talik Z. Untersuchungen über 3-fluor-4-nitropyridin-N-oxyd. I. Austauschreaktionen von fluor und nitrogruppe // Roczniki Chemii. – 1964. - . 38. - P. 777-784.
53. Pat US5618821 A1 (1997) Therapeutic phenoxyalkylheterocycles.
54. Michel J.P., Perot, R. Action du Chlore de Nitrosyle sur Quelques Halogenes du Nitrobenzene // Ann. Chim. – 1976. - V. 1. - № 15. - P. 311-317.
55. Coe P.L., Stuart A.M., Moody D.J. Electrophilic *ipso* substitution of trimethylsilyl groups in fluorobenzenes // J. Fluorine Chem. - 1998. - V. 92. № 1. - P. 27-32.
56. Бардин В.В., Стенникова И.В., Фурин Г.Г. Реакции пентафторфенил-триметилсилана с некоторыми электрофильными агентами в присутствии фторид-ионов // ЖОХ. - 1988. - Т. 58. - № 4. - С. 812-815.
57. Robson P., Smith T.A., Stephens R., Tatlow J.C. Aromatic Polyfluorocompounds. Part XIII. Derivatives of Penta- and 2,3,5,6-Tetrafluorothiophenol // J. Chem. Soc. - 1963. - № 7. - P. 3692-3703.
58. Якобсон Г.Г., Власов В.М., Ворожцов-мл. Н.Н. Ароматические Фторпроизводные XXIV. Фторсодержащие бензосульфотриды // ЖОХ. - 1967. - Т. 37. - № 1. - С. 163-170.
59. Осина О.И., Платонов В.Е. Сопиролиз полифторароматических алкокси-, меркапто- и диметиламинопроизводных с бромом. Синтез полифторарилбромидов -нитрилов. VI Всесоюзная конференция по

химии фторорганических соединений, тезисы докладов - Новосибирск, 26-28 июня 1990 - стр 45.

60. Belf L.J., Buxton M.W., Fuller G. Reactions of Polyfluoroaryl Bromides with Cuprous Salt in Dimethylformamide // J. Chem. Soc. - 1965. - P. 3372-3379.
61. Birchall J.M., Haszeldine R.N., Speight J.S. Polyfluoroarenes. Part XIII. Further Homolytic Reaction of Polyfluoroiodobenzenes // J. Chem. Soc. C. - 1970. - P. 2187-2197.
62. Cohen S.C., Reddy M.L.N., Massey A.G. The Direct Synthesis of Fluoroaromatic Derivatives of Metals and Non-metals // Chem. Commun. - 1967. - P. 451-453.
63. Фурин Г.Г., Якобсон Г.Г. Фторсодержащие гетероциклические соединения IX. Реактив Гриньяра из 3-хлор-2,4,5,6тетрафторпиридина Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. - № 6. - С. 128-129.
64. Miller A.O., Krasnov V.I., Peters D., Platonov V.E. and Miethchen R. Perfluorozinc aromatics by direct insertion of zinc into C-F or C-Cl bonds // Tetrahedron Letters - 2000. - V. 41. - № 20. - P. 3817-3819.
65. Antonucci J., Wall L. High-Temperature Reactions of Hexafluorobenzene // J. Res. Nat. Bur. Stand. - 1966. - V. 70a. - № 3. - P. 473-480.
66. Шипилов А.И., Золоткова Е.Е., Игумнов С.М. Хлор-, бромдефторирование гексафторбензола и октафтортолуола // ЖОрХ. - 2004. - Т. 40. - № 8. - С. 1165-1178.
67. Карпов В.М., Платонов В.Е., Чуйков И.П., Якобсон Г.Г. Реакции полифторинданов с $AlCl_3$ и некоторыми другими кислотами Льюиса. Синтез 1,1-дихлорполифторинданов // ЖОрХ. - 1983 - Т. 19. - № 10. - С. 2164-2173.
68. Chambers R.D., Hole M., Musgrave W. K. R., Thorpe J. G. Polyfluoroheterocyclic compounds. Part XVIII. Reactions of heptafluoroquinoline and -isoquinoline and pentafluoropyridine with hydrogen halides J. Chem. Soc. C. - 1971. - P. 61-67.

69. Pat. 1367383 (1972). UK, Int Cl. C 07D 31/26. Halogenated pyridine derivatives.
70. Ваганова Т.А., Кусов С.З., Родионов В.И., Шундрин И.К., Малыхин Е.В. Селективное моно- и диаминирование полифторированных производных бензола и пиридина жидким аммиаком // Изв. АН Сер. хим. - 2007. - № 11. - С. 2163-2170.
71. Черстков В.Ф., Стерлин С.Р., Герман Л.С. Необычное взаимодействие перфтортолуола с бромистым алюминием. // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1985. - № 11. - С. 2647.
72. Кобрина Л.С., Фурин Г.Г., Якобсон Г.Г. Ароматические фторпроизводные XXXII. Взаимодействие гексафторбензола с хлористым алюминием. Изв. Сиб. Отд. АН СССР. Сер. хим. - 1968. - № 2. - С. 98-100.
73. Ворожцов-мл. Н.Н., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г. Получение гексафторбензола из гексахлорбензола // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1963. - № 8. - С. 1524.
74. Clark, J.H., Wails, D., Bastock, T.W. Aromatic Fluorination. N. Y., CRC Press. Boca Raton - 1996. - P. 26-27.
75. Фурин Г.Г., Юматов В.Д. Новое в химии полифторароматических соединений, Новосибирск-2006. – С. 17.
76. Neuner O., Lui N., Bielefeld D. // заявка 19740632 (Germany) Оpubл 18.03.1999; РЖХим. 01.11-19Н120П.
77. Igumnov S.M., Zabolotskikh A.V. US6265627 (B1) (2001) Process for preparing polyfluoroaromatic compounds.
78. Chambers R.D., Hutchinson J., Musgrave W.K.R. Polyfluoro-heterocyclic Compounds. Part I. The Preparation of Fluoro-, Chlorofluoro-, and Chlorofluorohydro-pyridines // J. Chem. Soc. - 1964. - № 10. - P. 3573-3576.
79. Якобсон Г.Г., Миронова Н.Е., Петров А.К., Ворожцов мл. Н.Н. Ароматические фторпроизводные XX. Взаимодействие

- гексабромбензола с фторидом калия // ЖОХ. - 1966. - Т. 36. - № 1. - С. 147-150.
80. Heidenhain S.B., Sakamoto Y., Suzuki T., Miura A., Fujikawa H., Mori T., Tokito S., Taga Y. Perfluorinated Oligo(*p*-Phenylene)s: Efficient n-Type Semiconductors for Organic Light-Emitting Diodes *J. Am. Chem. Soc.* - 2000. - V. 122. - № 41. - P. 10240-10241.
81. Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р. Пестициды и регуляторы роста растений: Справочник. М.: Химия, 1995.
82. Sakamoto Y., Suzuki T., Miura A., Fujikawa H., Tokito S., Taga Y. Synthesis, Characterization, and Electron-Transport Property of Perfluorinated Phenylene Dendrimers // *J. Am. Chem. Soc.* - 2000. - V. 122. - № 8. - P. 1832-1833.
83. Facchetti A., Yoon Myung-Han, Stern C.L., Katz H.E., and Marks T.J. Building Blocks for n-Type Organic Electronics: Regiochemically Modulated Inversion of Majority Carrier Sign in Perfluoroarene-Modified Polythiophene Semiconductors // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2003. - V. 42. - P. 3900-3903.
84. Петрова Т.Д., Платонов В.Е. Реакции алкилирования, арилирования, алкенилирования и алкинилирования полифтораренов и -гетаренов, протекающие по ароматическому кольцу // *Fluorine Notes.* – 2014. – №. 2(93) http://notes.fluorine1.ru/public/2014/2_2014/retro/rusindex.html
85. Maksimov A.M., Platonov V.E. Reactions of some polyfluoroaromatic compounds with potassium hydrosulfide // *Fluorine Notes.* – 1999. – №. 4(5). http://notes.fluorine1.ru/contents/history/1999/4_1999/letters/index.html
86. Weiss R.G., Snyder E.I. Stereochemistry of Chlorine Formation from Alcohols and Thiols by use of Triphenylphosphine and Carbon Tetrachloride // *Chem. Commun.* 1968. - P. 1358-1359.
87. Dagani M.J. Production of Organic Halides and Tertiary Phosphine Sulfides // *U.S. 3.624.159.* 1971. C.A. -1972 - V. – 76 – P. 46304z.

88. Clive D.L.J., Denyer C.V. J. Desulphurization of Alkyl Chlorocarbonyl Disulphides - a Method for Replacement of -SH by -CL // Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. - P. 773-774.
89. Still I.W.J., Kutney G.W., McLean D. Convenient Method for the Conversion of Thiols and Disulfides to the Corresponding chlorides // J. Org. Chem. - 1982. - V. 47. - № 3. - P. 560-561.
90. Iranpoor N., Firouzabadi H., Aghapour Gh. A Facile Conversion of Thiols to Alkyl Halides by Triphenylphosphine/N-Halosuccinimides // Synlett. - 2001. № 7. 1176 - 1177.
91. Iranpoor N., Firouzabadi H., Aghapour Gh., Vaez zadeh A.R. Triphenylphosphine/2,3-Dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone as a New, Selective and Neutral System for the Facile Conversion of Alcohols, Thiols and Selenols to Alkyl Halides in the Presence of Halide ions // Tetrahedron - 2002. V. -58. № 43. -P. - 8689-8693.
92. Iranpoor N., Firouzabadi H., Jamalian A., Kazemi F. Silicaphosphine (Slphos): a Filterable Reagent for the Conversion of Alcohols and Thiols to Alkyl Bromides and Iodides //Tetrahedron - 2005. V. - 61. №23. P. 5699-5704.
93. Райд К. Курс физической органической химии. М. Мир, 1972 –С. 436.
94. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М. Мир, 1969, 2 часть – С. 350.
95. Wyman D.P., Wang G.Y.C., Freeman W.R. Hydrocarbon Chlorinations with Phosphorus Pentachloride J. Org. Chem. - 1963. - V. 28. - № 11. - P. 3173-3177.
96. Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения. М. Мир. - 1974. - С. 216-239.
97. Fischer W., Juebermann O. Über thermische Eigenschaften von Halogeniden. 11. Über Phosphorpentachlorid und Aluminium-Phosphor-Chlorid $AlPCl_8$ // Z. Anorg. Chem. 1938.- V. 235. - № 4. - 337-351.

98. Де Ла Мар П., Болтон Р. «Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам», М., Мир. – 1968. – С. 227
99. Downs A.J., Adams C.J. *Comprehensive inorganic chemistry*. 1973. V. – 2. P. 1144-1145.
100. Общая органическая химия. Ред. Кочетков Н.К., Нифантьев Э.Е., Членов М.А. М.: Химия. 1983, Т. 4. С. 635-636.
101. Некрасов Б.В. курс общей химии, М. Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 1960. С. 396.
102. Hartley S.B., Holmes W.S., Jacques J.K., Mole M.F., McCoubrey J.C. *Thermochemical properties of phosphorus compounds. Quarterly reviews*. 1963. V. 17. № 2. P. 204–223.
103. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Ред. В.Н.Кондратьев. М. Наука, - 1974. - С. 73-92.
104. Neil R.J., Peach M.E., Spinney H.G., Pentafluorobenzenesulfenyl halides and pseudohalides. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1970. - V. 6. - № 5. - P. 509-510.
105. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М. Мир. 1979. С. 345.
106. Реми Г. Курс неорганической химии, Том 1. М. Издательство иностранной литературы. 1963. С. 693.
107. Sartori P., Golloch A. Notiz zur Chemie des Pentafluorbenzolsulfenylchlorids // *Chem. Ber.* - 1970. - Jg. 103. - № 12. - S. 3936-3938.
108. Neil R.J., Peach M.E. Some reactions of pentafluorobenzenesulfenyl chloride and pentafluorobenzenesulfenyl cyanate // *J. Fluorine Chem.* - 1972. - V. 1. - № 3. - P. 257-267.
109. Общая органическая химия. Ред. Н.К.Кочетков, Э.Е.Нифантьев. М. Химия. - 1983. - Т. 5. - С. 426, 447.
110. Татауров Г.П., Соколов С.В. Синтез и свойства октафторанизола // *ЖОХ*. - 1966. - Т. 36. - № 3 - С. 537-540.

111. Liu W., Koike Y., Okamoto Y. *J. A novel perfluoromonomer: perfluoro-2,3-dihydro-1,4-benzodioxin* // *J. Fluorine Chem.* - 2003. - V. 124. - № 2. - P. 183-188.
112. Mogelberg T.E., Sehested J., Nielsen O.J., Wallington T.J. *J. Atmospheric Chemistry of Pentachloroethane (CCl₃CCl₂H): Absorption Spectra of CCl₃CCl₂ and CCl₃CCl₂O₂ Radicals, Kinetics of the CCl₃CCl₂O₂ + NO Reaction, and Fate of the CCl₃CCl₂O Radical* // *Phys. Chem.* 1995. - V. 99. - № 46. - P. 16932-16938.
113. Kiebons R. H., Adriansens P. J. A., Vandezande D. J. M., Gelan J. M. J. V. *Grignard Reactions on Ortho Dicarboxylic Arene Derivatives. Synthesis of 1,3-Dithienylisothianaphthene Compounds* // *J. Org. Chem.* - 1997. - V. 62. - № 6. - P. 1473-1480.
114. Jacox M.E., Milligan D.E. *Matrix Isolation Study of the Reaction of Cl Atoms with CO. The Infrared Spectrum of the Free Radical ClCO* // *J. Phys. Chem.* - 1995. - V. 43. - № 3. - P. 866-870.
115. Clark T.C., Clyne M.A.A., Stedman D.H. *Mechanism of Formation of Triatomic Molecules in Atomic Combination Reactions* // *Trans. Faraday Soc.* - 1996. - V. 62. - P. 3354-3355.
116. Kirpal A., Kunze H. *Über die Chloride der Tetrachlor-phthalsaure* *Ber.* - 1929. - Jg. 62. - № 7. - S. 2102-2106.
117. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. *Синтетические методы органической химии.* М.: Химия, 1982.
118. Parshall G. W. *Synthesis of Polyfluorobenzenes* *J. Org. Chem.* 1963 - V. 27. - № 12. - P. 4649-4651.
119. Schiemann G., Pillarsky R. *Über Aromatische Fluoverbindungen: Die Difluorbenzole: mit einem Anhang: Analytische Erfahrungen* // *Ber.* - 1929. Jg. - 62 S. 3035-3043.
120. Schiemann G. *Das Borfluoridverfahren zur Darstellung aromatischer Fluorverbindungen* // *J. Pract. Chem.* 1934. - V.140. - P. 97-117.

121. Chambers R.D., Close D., Williams D.L.H. Mechanisms for Reactions of Halogenated Compounds. Part 3. Variation in Activating Influence of Halogen Substituents in Nucleophilic Aromatic Substitution // J.C.S. Perkin Trans. II. - 1980. - № 5. - P. 778-780.
122. Соколенко В.И., Львова А.Я., Тюрин В.С., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г. Ароматические фторпроизводные. XXXIX. Получение полифторароматических соединений селективным восстановительным отщеплением атомов хлора в полифторхлорароматических соединениях. // ЖОрХ. - 1970- Т 6. - № 12. - С. 2496-2498.
123. Краснов В.И., Платонов В.Е. Восстановительные превращения фторорганических соединений II. Гидродехлорирование полифторхлораренов цинком // ЖОрХ. - 2000 - Т 36. - № 10. - С. 1524-1534.
124. Allen S.E., Mahatthananchai J., Bode J.W. Kozlowski M.C. Oxyanion Steering and CH- π Interactions as Key Elements in an N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed [4 + 2] Cycloaddition // J. Am. Chem. Soc. - 2012. - V. 134. - № 29. - P. 12098-12103.
125. Chapyshev S.V., Chernyak A.V. Triazidation of 2,4,6-trifluorobenzenes // J. Fluorine Chem. 2013. - V. 156. - P. 303-306.
126. Будник А.Г., Штейнгарц В.Д., Якобсон Г.Г. Полифторированные циклогексадиеноны. III. Взаимодействие 4-нитропентафторциклогексадиен-2,5-она-1 с полифенолами // ЖОрХ. - 1970 - Т 6. - № 6. - С. 1198-1207.
127. Casares J.A., Espinet P., Martin-Alvarez J.M., Martinez-Harduya J.M., Salas G. Stable Nickel Catalysts for Fast Norbornene Polymerization: Tuning Reactivity // Eur. J. Inorg. Chem. 2005 - № 19. - P. 3825-3831.
128. Ishikawa N., Hayashi S. Grignard reagents prepared from perchlorofluorobenzene and their reactions // Nippon Kagaku Zasshi 1968 - 89 - № 11 - P. 1131-1134. C.A. 1970 - V. 70 - P. 96481.

129. Espinet P., Martinez-Harduya J.M., Peres-Briso C., Arturo L.A.M. 3,5-dichlorotrifluorophenyl complexes, aryl derivatives with simple ^{19}F NMR structural probes. The synthesis of general precursors for Pd- and Pt complexes // J. Organomet. Chem. 1963 - V. 551. - № 1-2. - P. 9-20.
130. Шипилов А.И., Карюкалова Н.Н., Игумнов С.М. Каталитическое фтордеchlorирование полифторбензолов // ЖОрХ. - 2002 - Т 38. - № 2. - С. 240-243.
131. Ваганова Т.А., Кусов С.З., Родионов В.И., Шундрин И.К., Малыхин Е.В. Селективное моно- и диаминорование полифторированных производных бензола и пиридина жидким аммиаком // Изв. АН Сер. Хим. 2007. - № 11. - С. 2153-2170.
132. Зонов Я.В., Карпов В.М., Платонов В.Е., Гатилов Ю.В. Взаимодействие перфторбензоциклоакенов с $\text{SiO}_2\text{-SbF}_5$ и скелетные превращения их карбонильных производных в среде SbF_5 // ЖОрХ. - 2008 - Т 44. - № 2. - С. 212-226.
133. Молин Ю.Н., Кулакова Г.И., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г. Спектры ЯМР фтора полифторполихлорбензолов // ЖСХ. - 1964 - Т 5. - № 5. С. 781-783.
134. Пушкина Л.Н., Степанов А.П., Жуков В.С., Наумов А.Д. Спектры ЯМР ^{19}F замещенных пентафторбензолов // ЖОрХ. - 1972. - Т. 8. - № 3. - С. 586-597.
135. Фурин Г.Г., Малюта Н.Г., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г. Ароматическое нуклеофильное замещение. XV. Взаимодействие перфториндана и перфтортетралина с нуклеофильными агентами. ЖОрХ. - 1974 - V. 10. - № 4. - С. 830-838.
136. Berger S., Braun S., Kalinowski H. ^{19}F -NMR-spektroskopie von Nichtmetallen. Stuttgart: New York: Thieme. - 1994. - P. 176.

137. Van Wazer J.R., Callis C.F., Shoolery J.N., Jones R.C. Principles of Phosphorus Chemistry. II. Nuclear Magnetic Resonance Measurements // J. Am. Chem. Soc. - 1956 - V. 76. - № 22. - P. 5715-5726.
138. <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-1118980883.html>
139. Hein R.E., McFarland R.H. The Synthesis of Doubly Labeled Paration J. Am. Chem. Soc. - 1952 - V. 74. - № 7. - P. 1186-1187.
140. Muller N., Lauterbur, P. C., Goldenson J. Nuclear Magnetic Resonance Spectra za Phosphorus Compounds // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 15. P. 3557–3561
141. Dickson R.S., Sutcliffe G.D. Fluorocarbon-aluminium compounds IV. Reactions of some chloropolyfluorobenzenes with lithium tetrahydroaluminate // Austral. J. Chem. - 1973 - V. 26. - № 1. - P. 63-69.
142. Alessandra De S., Alessandra F., Rosalba L., Pierangelo M., Tullio P. Giuseppe R. N···Br Halogen Bonding: One-Dimensional Infinite Chains through the Self-Assembly of Dibromotetrafluorobenzenes with Dipyrindyl Derivatives // Chem. Eur. J. - 2003. - V. 9. - № 16. - P. 3974 – 3983.
143. Sakamoto Y., Suzuki T., Miura A., Fujikawa H., Tokito S., Taga Y. Synthesis, Characterization, and Electron-Transport Property of Perfluorinated Phenylene Dendrimers // J. Am. Chem. Soc. - 2000. - V. 122. - № 8. - P. 1832-1833.

Указатель таблиц

Таблица 1	Получение 3,4,5,6-тетрафтор-1,2-дихлорбензола сопирилизом 5,6,7,8-тетрафтор-1,4-бензодиоксана, 5,6,7,8тетрафтор2,2,3,3-тетрахлор-1,4-бензодиоксана и смеси 3,4,5,6-тетрафторфталевой кислоты и 3,3-дихлор-4,5,6,7-тетрафторфталида с хлором	97
Таблица 2	Синтез хлорполифтораренов из дисульфида, сульфенилхлорида и полифторарентиолов и PCl_5	109
Таблица 3	Синтез бромполифтораренов из полифторарентиолов и Br_2	114
Таблица 4	Сопирилиз пентафторбензолтиола, декафтордифенилдисульфида и пентафторбензолсульфенилхлорида с хлором	119
Таблица 5	Сопирилиз полифторарентиолов с хлором	121
Таблица 6	Сопирилиз полифторарентиолов с бромом	122
Таблица 7	Сопирилиз 2,3,5,6-тетрафтор4-хлорбензолтиола с бромом	123