

ТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ 6-БРОМ-, 6-ХЛОР- И 6-(МЕТИЛСУЛЬФАНИЛ)ОКТАФТОРИНДАН-5-ТИОЛОВ С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ. СИНТЕЗ ДОДЕКАФТОР-2*H*,3*H*,5*H*,6*H*,7*H*-ИНДЕНО[5,6-*b*]ТИОФЕНА

© 2019 г. П. В. Никульшин, А. М. Максимов, Ю. В. Гатиллов, В. Е. Платонов*

Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева 9, Новосибирск, 630090 Россия
*e-mail: platonov@nioch.nsc.ru

Поступило в Редакцию 20 мая 2019 г.

После доработки 20 мая 2019 г.

Принято к печати 25 мая 2019 г.

Сопиролизом 6-бром-, 6-хлороктафториндан-5-тиолов, а также бис(6-бром-5-перфторинданил)-дисульфана с тетрафторэтиленом в проточной системе при 400–625°C синтезирован додекафтор-2*H*,3*H*,5*H*,6*H*,7*H*-индено[5,6-*b*]тиофен в качестве основного продукта наряду с небольшим количеством тетрадекафтор-1,2,3,5,6,7-гексагидро-*s*-индацена. Додекафтор-2*H*,3*H*,5*H*,6*H*,7*H*-индено[5,6-*b*]тиофен, образующийся в реакции 6-(метилсульфанил)октафториндан-5-тиола с тетрафторэтиленом при 420°C, выделен в индивидуальном виде и его строение доказано методом рентгеноструктурного анализа. Предложены схемы образования продуктов реакций с участием промежуточных радикалов.

Ключевые слова: полифториндантиолы, тетрафторэтилен, сопиролиз, додекафтор-2*H*,3*H*,5*H*,6*H*,7*H*-индено[5,6-*b*]тиофен

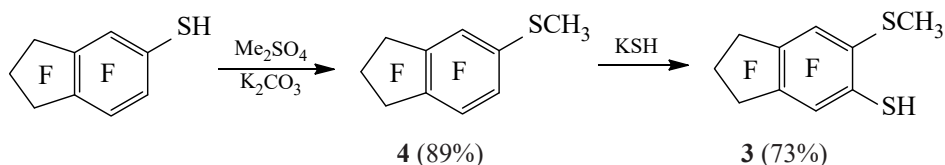
DOI: 10.1134/S0044460X19120096

В химии полифторароматических соединений существенное место занимают полифторарентиолы. Сравнительная легкость их синтеза путем нуклеофильного замещения атомов фтора в полифтораренах на тиольную группу позволила исследовать происходящие превращения [1, 2]. Среди них были найдены процессы, приводящие как к сохранению атома серы, так и к замещению тиольной группы или ее производных на другие функциональные группы, не содержащие атомы серы. Например, обработкой полифторарентиолов бромом в среде дымящей HNO₃ или смесью HNO₃ и H₂SO₄ были получены полифтораренсулфонилбромиды [3]. Сохранение атома серы наблюдалось в реакциях пентафторбензолтиола, его 4-бром- и 4-(метилсульфанил)производных с тетрафторэтиленом в присутствии I₂ при 360°C в

проточной системе. При этом происходило образование перфтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофена с выходом 15–38% [4, 5]. Неожиданными примерами такого рода стали реакции сопиролиза полифторбензол-*орто*-хлортиолов с тетрафторэтиленом в проточной системе при 600–620°C, приводящие к образованию в основном полифтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофенов [6]. В отличие от этих реакций при сопиролизе пентафторбензолтиола [7], 2,3,5,6-тетрафтор-4-хлорбензолтиола [6] и перфтор-*пара*-тиокрезола [7] с тетрафторэтиленом при 620°C в проточной системе в основном был получен перфториндан [6, 7].

При взаимодействии полифторарентиолов с Br₂, Cl₂ и их источниками в проточной системе (400–500°C) или в ампулах (200–250°C) происходила замена тиольной группы на атомы брома и

Схема 1.



хлора. Это позволило разработать новые удобные методы получения бром- и хлорполифтораренов [8]. Разработка метода получения перфториндана [7] способствовала расширению исследований его химических свойств [8, 9], включая замену вводимой во фторароматическое кольцо тиольной группы на атомы брома и хлора [8], а также превращения этой группы в сульфонилбромидную [3].

При исследовании реакций полифторарентиолов с тетрафторэтиленом было предположено, что в образовании полифтордигидробензо[*b*]тиофенов принимают участие полифторбензолтиольные радикалы [2], а в образовании перфториндана – гептафторбензильный радикал [6, 7].

Исследование реакций полифтор-*орто*-хлорбензолтиолов с тетрафторэтиленом, приводящих к получению в качестве основных продуктов малодоступных полифтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофенов могло бы способствовать разработке метода синтеза этих соединений и выяснению закономерностей таких реакций. В этой связи представлялось целесообразным исследовать термические реакции тетрафторэтилена с полифторарентиолами, содержащими в *орто*-положении к тиольной группе не только атомы хлора, но и другие заместители. В частности, в качестве таковых представляет интерес использовать атом брома и серо-содержащий заместитель, например SCH_3 , принимая во внимание меньшую прочность связи $\text{C}-\text{Br}$ (83.5 ккал/моль [10]) и $\text{C}-\text{S}$ (76 ккал/моль [10]) по сравнению со связью $\text{C}-\text{Cl}$ (95 ккал/моль [10]) и $\text{C}-\text{F}$ (114–126 ккал/моль [10]). Эти менее прочные связи в *орто*-замещенных полифторарентиолах могли бы способствовать процессу циклизации с образованием сочлененного полифторированного

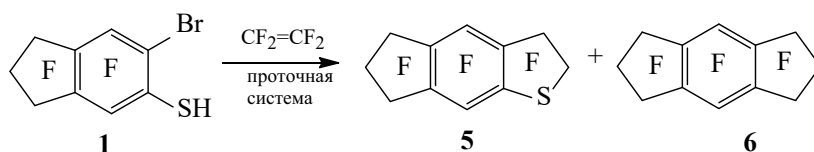
пятичленного серосодержащего кольца. В реакциях соединений, содержащих в полифторароматическом кольце в *орто*-положении SCH_3 и SH заместители, с тетрафторэтиленом можно было бы ожидать образования полифтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофенов с атомами серы от любого из этих двух заместителей (энергия связи $\text{S}-\text{H}$ составляет 83.5 ккал/моль [10]).

Достаточно удобными полифторароматическими соединениями, позволяющими вводить в *орто*-положение к атомам брома и хлора тиольную группу, являются 5-бром- и 5-хлорнонафторинданы. Ранее были описаны синтезы 6-бром- (1) и 6-хлороктафториндан-5-тиолов (2) с высокими выходами с помощью реакций 5-бром- и 5-хлорнонафторинданов с KSH [11, 12].

Необходимый для реакции сопирилиза с тетрафторэтиленом 6-(метилсульфанил)октафториндан-5-тиол 3 был получен взаимодействием 5-(метилсульфанил)нонафториндана 4 с KSH . Соединение 4 синтезировано из 5-нонафториндан-тиола под действием диметилсульфата в присутствии основания (схема 1).

Показано, что в реакции соединения 1 с тетрафторэтиленом при 610–625°C в проточной системе в качестве основного продукта с выходом 53% образуется додекафтор-2*H*,3*H*,5*H*,6*H*,7*H*-индено[5,6-*b*]тиофен 5 наряду с небольшим количеством тетрадекафтор-1,2,3,5,6,7-гексагидро-*s*-индацена 6 (схема 2). Понижение температуры реакции до 500–510 и 400–410°C уменьшает выходы до 47 и 40% соответственно. При этом содержание продукта 5 в реакционной смеси, полученной при 400–410°C, возрастает до 69% (см. таблицу, схема 2).

Схема 2.



Можно предположить, что образование соединения **5** происходит с промежуточным участием тиольного и других радикалов и элиминированием атома брома, который может отрывать атом водорода от тиольной группы соединения **1** и генерировать тиольный радикал [13]. Ранее генерация пентафторбензолтиольного радикала постулировалась в реакции пентафторбензолтиола с тетрафторэтиленом в присутствии иода при 360°C, приводящей к образованию перфтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофена [4, 5]. Известно также, что полифторарилтиольные радикалы легко образуются из соответствующих бис(полифторарил)дисульфидов [14]. В этой связи нами из тиола **1** под действием брома при комнатной температуре был синтезирован бис(6-бром-5-перфторинданил)дисульфид **7** с целью его дальнейшего использования как источника 6-бромперфторинданилтиольного радикала **A** в реакции с тетрафторэтиленом. Показано, что при взаимодействии арена **7** с тетрафторэтиленом при 405–420°C в проточной системе в основном также получается соединение **5** наряду с небольшим количеством продукта **6** (схема 3).

При сополиролизе арена **2** с тетрафторэтиленом при 400–430°C в качестве основного продукта также был получен арен **5** наряду с небольшим количеством соединения **6** (схема 4).

Влияние температуры синтеза на содержание и выход соединений **5** и **6**

№ опыта	T, °C	Содержание соединения в смеси, % (выход, %)	
		5	6
1	610–625	60.7 (53)	7.0 (6)
2	500–510	57.5 (47)	6.2 (6)
3	400–410	69.3 (40)	4.4 (4)

Из арена **3** и тетрафторэтилена при 400–430°C была получена реакционная смесь, содержащая соединение **5** (47.5%), но, по данным ГХ-МС, не содержащая продукта **6** (схема 5).

Строение выделенного из этой реакционной смеси индивидуального соединения **5** было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Строение соединения **6** установлено методами ЯМР ¹⁹F и масс-спектрометрии смеси соединений **5** и **6**.

По данным РСА, молекула соединения **5** расположена в зеркальной плоскости в центре симметрии и разупорядочена (рис. 1). Атом серы, как и дополняющая позицию CF₂-группа, расположены в 4 положениях (S¹/C¹, S³/C³ и centrosymmetric S¹/C¹, S³/C³, занятости позиций S¹:S³ = 0.13:0.12) (рис. 2). Кроме того, наблюдается кон-

Схема 3.

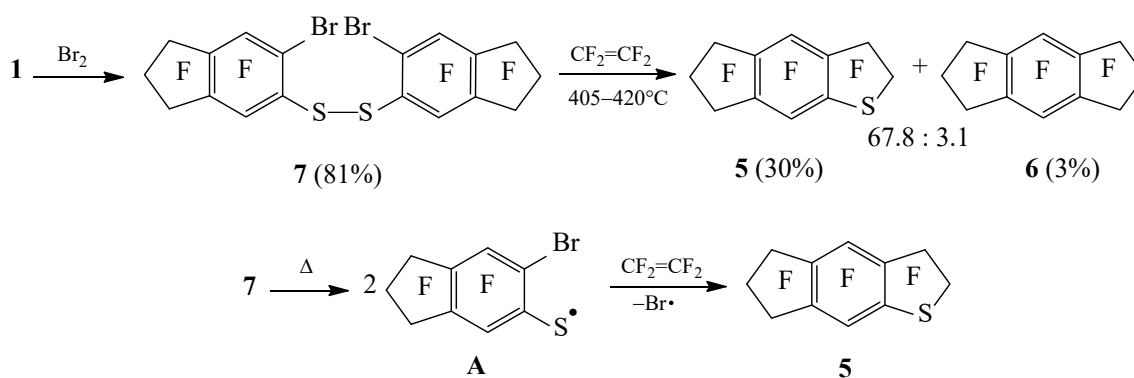
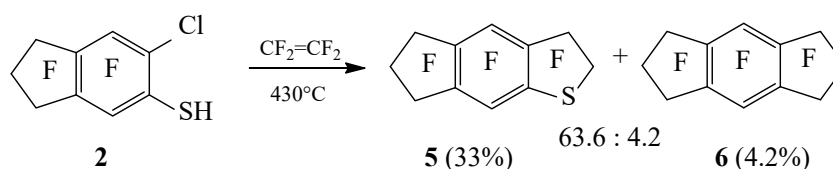


Схема 4.



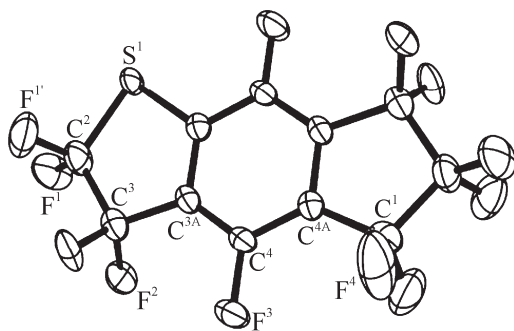


Рис. 1. Общий вид молекулы додекафтор-2*H*,3*H*,5*H*,6*H*,7*H*-индено[5,6-*b*]тиофена **5** (CCDC 1905903). Представлены одна из четырех ориентаций молекулы и одна из двух конформаций пятичленных циклов.

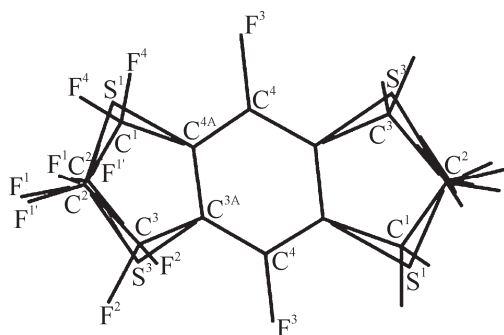


Рис. 2. Разупорядоченность молекулы додекафтор-2*H*,3*H*,5*H*,6*H*,7*H*-индено[5,6-*b*]тиофена **5** в кристалле.

формационная разупорядоченность с выходом атома C^2 из зеркальной плоскости на 0.093 \AA , при этом атом F^1 экваториален, а атом $F^{1'}$ аксиален. На рис. 2 показано наложение в кристалле четырех ориентаций молекулы и двух конформаций пятичленных циклов (разупорядоченность молекулы). Центр симметрии расположен в центре шестичленного цикла.

На схемах 6 и 7 в упрощенном виде приведены предполагаемые процессы образования соединений **5** и **6** из тиолов **1**, **2** и дисульфана **7**, а также соединения **5** из тиола **3** в реакциях с тетрафторэтиленом с участием промежуточных радикалов.

Участие тиольных радикалов **A** ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{SH}, \text{SCH}_3$) предполагается в реакциях сополиролиза аренов **1–3**, **7** с тетрафторэтиленом, приводящих к получению соединения **5** (схема 6). Генерации тиольных радикалов **A** ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) в реакциях тиолов **1** и **2** с тетрафторэтиленом видимо способствуют отщепляющиеся из σ -комплексов **B** и **E** атомы брома и хлора [6, 13]. В реакции соединения **3** с тетрафторэтиленом образование радикалов **A** ($X = \text{SH}, \text{SCH}_3$) по-видимому происходит путем гомолиза связей S–H и S–CH_3 , а также при действии на соединение **3** тиольных радикалов, отщепляющих-

ся из σ -комплексов **B** и **E**. Изучение этих процессов составляет предмет отдельного исследования. Радикалы **A**, реагируя с тетрафторэтиленом, превращаются в соответствующие сульфанилтетрафторэтильные радикалы **B**, которые в результате внутримолекулярной циклизации превращаются в арены **5** с промежуточным образованием радикальных σ -комплексов **B**. Другим направлением превращений радикалов **B** в арены **5** может быть участие радикальных спиро- σ -комплексов **G** с последующим образованием тетрафтортильных радикалов **D** и затем σ -комплексов **E** (ср. [6]) и элиминированием из них радикалов X^\cdot . Предположение об участии радикалов **A** и **B**, содержащих заместители X (SCH_3, SH), в процессе образования арена **5** из соединения **3**, подразумевает учет стерического эффекта группы SCH_3 , более объемной по сравнению с группой SH . Так, с помощью ван-дер-ваальсовых радиусов CH_3 группы (2.0 \AA [15]) и атомов водорода (1.20 \AA [15]) и серы (1.85 \AA [15]) можно сделать вывод, что группа SCH_3 более объемная и степень взаимодействия тетрафторэтилена с тиольным радикалом **A** ($X = \text{SCH}_3$) с образованием радикала **B** ($X = \text{SCH}_3$) должна быть меньше, чем с тиольным радикалом **A** ($X = \text{SH}$). Ковалентные радиусы атомов брома и хлора (1.14 и 0.99 \AA) меньше суммы ковалентных радиусов атомов серы (1.04 \AA) и водорода (0.30 \AA), а также атома серы и углерода (0.772 \AA) [15]. Длина связи S–H (1.34 \AA) также меньше, чем связи S–C (1.82 \AA , для группы SCH_3) [16]. Меньший стерический эффект в аренах **1** и **2**, чем у арена **3**, должен способствовать образованию соединения **6** в реакциях аренов **1** и

Схема 5.

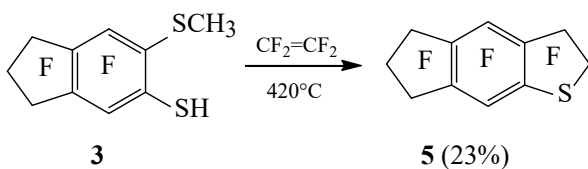
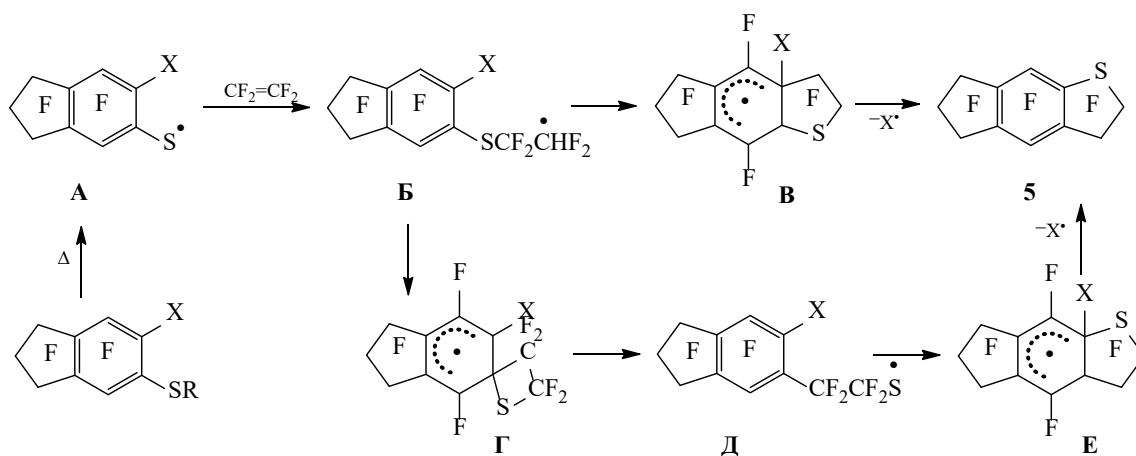


Схема 6.



$X = \text{Br, Cl, SH, SCH}_3$ (A);
 $R = \text{H}; X = \text{Br (1), Cl (2)}; R = \text{CH}_3, X = \text{SH (3)}$;

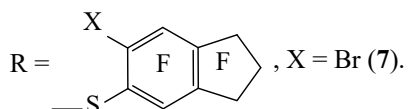
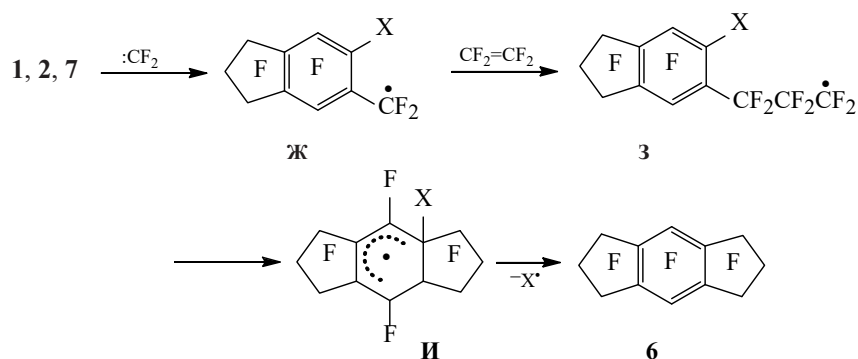


Схема 7.



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

2 по сравнению с аромом **3**. Однако другой фактор, обусловленный присутствием в радикале **A** в качестве заместителей **X** более акцепторных атомов брома и хлора ($\sigma_I = 0.45$ и 0.47 ; $\sigma_R = -0.22$ и -0.24 [17]) по сравнению с группой SCH_3 ($\sigma_I = 0.13$, $\sigma_R = -0.16$ [18]), уменьшает вероятность взаимодействия этих более электрофильных радикалов с тетрафторэтиленом, а также последующее образование и внутримолекулярную циклизацию электрофильных радикалов **B**, приводящую к соединению **5**. Наблюдаемая в действительности противоположная картина свидетельствует в

пользу стерического эффекта в реакции тиола **3** с тетрафторэтиленом, а также, возможно, меньшей термической стабильности тиола **3**. Стерический эффект тиола **3** может затруднять взаимодействие дифторкарбена со связью C-S с дальнейшим образованием соединения **6** [6], по сравнению с реакциями тиолов **1** и **2** с тетрафторэтиленом. Кроме того, увеличение вероятности образования арена **5** в реакции тиола **3** с тетрафторэтиленом может быть связано с статистическим фактором из-за наличия в соединении **3** двух атомов серы.

Ранее при взаимодействии 4-метилсульфанилтетрафторбензолтиола с тетрафторэтиленом при 360–435°C в проточной системе была получена смесь, содержащая заметное количество перфториндана (~16%) наряду с перфтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофеном (~38%) [5]. Образование перфториндана может свидетельствовать об отсутствии заметного стерического эффекта (ван-дер-ваальсовый радиус атома фтор равен 1.47 Å [16]), который предполагается в случае соединения **3**.

Вероятно, радикалы бензильного типа **Ж** ($X = Br, Cl$), образующиеся из соединений **1**, **2** и **7**, взаимодействуют с тетрафторэтиленом, образуя радикалы **З**, которые затем претерпевают внутримолекулярную циклизацию с последующим элиминированием атомов галогена из радикальных σ -комплексов **И** и образованием арена **6** (схема 7). Генерация радикалов **Ж** может быть объяснена более высокой реакционной способностью связи C–S по сравнению с связями C–Br и C–Cl в тиолах **1** и **2** в реакциях с электрофильным дифторкарбеном, образующимся при пиролизе тетрафторэтилена. В случае соединения **7** генерирование из него радикала **Ж** с участием дифторкарбена может оказаться более сложным процессом по сравнению с тиолами **1** и **2**, поскольку в соединении **7** присутствует реакционноспособная связь S–S с низкой энергией связи (47 ккал/моль [10]).

Участие связи C–S по сравнению со связями C–Br и C–Cl в реакциях с дифторкарбеном согласуется с данными по сопирилизу бром-, хлорпентафторбензолов, а также пентафторбензолтиола с тетрафторэтиленом как источником дифторкарбена в проточной системе при ~620°C. Оказалось, что бром- и хлорпентафторбензолы практически не реагируют с тетрафторэтиленом, тогда как пентафторбензолтиол в подобных условиях дает перфториндан с хорошим выходом. Этот результат был объяснен внедрением дифторкарбена по связи C–S данного тиола с последующей генерацией гептафторбензильного радикала [6, 19, 20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{19}F и 1H записаны на приборе Bruker AV-300 [282.4 (^{19}F), 300 МГц (1H)] в $CDCl_3$. Внутренние стандарты – C_6F_6 , ГМДС. Спектр ЯМР ^{19}F для соединения **5** записан в EtOH с до-

бавкой $CDCl_3$. Спектры ЯМР ^{13}C записаны на приборе Bruker DRX 500 (125.8 МГц) в $CDCl_3$. ИК и УФ спектры записаны на приборах Bruker Vector 22 IR и Hewlett Packard 8453 UV соответственно. Молекулярные массы и элементный состав определены масс-спектрометрически на приборе DFS с энергией ионизации 70 эВ. Для ГХ-МС использовали хроматограф HP 5890 с масс-селективным детектором HP G1801A. Энергия ионизирующих электронов – 70 эВ. Разделение веществ осуществляли с помощью колонки HP-5 (5% бифенила и 95% диметилсилоксана, 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель – гелий, скорость потока 1 мл/мин, температура колонки 50–280°C, источника ионов 173°C. ГХ-Анализ проводили на приборе HP 5890 серии II с колонкой HP-5 (5% бифенила и 95% диметилсилоксана, 30 м × 0.52 мм × 2.6 мкм) и детектором по теплопроводности.

6-(Метилсульфанил)октафториндан-5-тиол (3). К раствору 22.08 г (67.69 ммоль) индана **4** в 100 мл изопропанола, охлажденному смесью воды со льдом до 2°C, при перемешивании прибавляли в течение 17 мин 35 мл раствора KSH в этиленгликоле (~4.1 моль/л). При прибавлении раствора KSH температуру в реакторе поддерживали не выше 6°C. Реакционную массу перемешивали 2.5 ч, поддерживая температуру не выше 3°C, затем выливали в смесь 150 мл соляной кислоты и 250 г льда. Органический слой отделяли (19.62 г), сушили $CaCl_2$ и анализировали методом ЯМР 1H , ^{19}F и ГХ. Содержание соединения **3** по данным ГХ составило 85.4%, выход 73%. Перегонкой в вакууме (~8 мм рт. ст.) из 18.35 г реакционной смеси получили 3.89 г фракции с т. кип. 102–106°C и содержанием соединения **3** 92.1% (ГХ) и 7.89 г фракции с т. кип. 105–106°C и содержанием соединения **3** 97.9% (ГХ). ИК спектр (пленка), ν , cm^{-1} : 2937, 2494, 1626, 1583, 1450, 1327, 1303, 1247, 1200, 1147, 1094, 1067, 973, 954, 869, 813, 708, 672, 594, 578, 551, 475, 445. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 2.54 д (CH_3 , $J = 1.0$ Гц) 4.84 с (SH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 17.7 т (CH_3 , $^4J_{CF} = 6.0$ Гц), 112.7 т. квинтетов ($2-CF_2$, $^1J_{CF} = 276.0$, $^2J_{CF} = 26.0$ Гц), 113.8 т. т. м ($1-CF_2 + 3-CF_2$, $^1J_{CF} \sim 261.0$, $^2J_{CF} \sim 26.0$ Гц), ~116.0 м, 119.4 м, 130.6 д ($^2J_{CF} = 20.0$ Гц), 137.2 д ($^2J_{CF} = 17.0$ Гц), 149.1 д. д ($^1J_{CF} = 255.0$, $^4J_{CF} = 3.0$ Гц), 155.1 д. д ($^1J_{CF} = 256.0$, $^4J_{CF} = 3.0$ Гц). Спектр ЯМР

^{19}F , δ_{F} , м. д.: 32.2 квинт (2-CF₂, $J_{\text{FF}} \sim 5.0$ Гц), 49.9 д. т и 51.9 д. т (F⁴⁽⁷⁾, $J_{\text{FF}} = 21.0, \sim 8.0$ Гц), 54.0 уш. м и 55.0 уш. м [1(3)-CF₂]. УФ спектр (гексан), λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-4}$, л·моль⁻¹·см⁻¹): 208 (0.847), 224 пл (0.661), 282 (0.741). Масс-спектр, m/z : 339.9620. Найдено, %: С 35.66; Н 1.24; F 44.87; S 18.96. C₁₀H₄F₈S₂. Вычислено, %: С 35.30; Н 1.18; F 44.67; S 18.85. M 339.9621.

5-(Метилсульфанил)нонафториндан (4). К 27.51 г (86.88 ммоль) 5-нонафториндантиола в 550 мл ацетона при перемешивании при комнатной температуре добавляли 18.52 г (83.35 ммоль) K₂CO₃, затем 11.72 г (92.92 ммоль) диметилсульфата в 100 мл ацетона. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 4 суток. По окончании реакции реакционную массу выливали в 2 л воды, продукт экстрагировали CCl₄ (3×50 мл). Экстракт промывали 10%-ным раствором Na₂CO₃. После удаления CCl₄ получили 27.21 г соединения **4** чистотой 93.5% (ГХ). После возгонки в вакууме (~2 мм рт. ст.) при 100–110°C из 0.93 г получили 0.67 г соединения **4** с содержанием 98.7% (ГХ). ИК спектр (пленка), ν , см⁻¹: 2943, 1635, 1606, 1486, 1458, 1381, 1310, 1250, 1201, 1152, 1091, 1023, 983, 958, 911, 848, 755, 710, 666, 609, 583, 561, 484, 449. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.63 т (CH₃, $J \sim 1.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.9 т (CH₃, $^4J_{\text{CF}} = 5.0$ Гц), 112.5 т. квинтетов (2-CF₂, $^1J_{\text{CF}} = 276.0, ^2J_{\text{CF}} = 25.0$ Гц), 113.6 т. т. м и 115.7 т. т. м [1(3)-CF₂, $^1J_{\text{CF}} \sim 261.0, ^2J_{\text{CF}} \sim 25.0$ Гц), 115.6 м, 119.4 м, 125.2 д. д. т (C⁵, $^2J_{\text{CF}} 20.0, ^2J_{\text{CF}} = 19.0, ^4J_{\text{CF}} \sim 1.0$ Гц), 143.4 д. д. д (C⁷, $^1J_{\text{CF}} = 263.0, ^2J_{\text{CF}} = 16.0, ^3J_{\text{CF}} = 4.0$ Гц), 153.4 д. д. д. т (C⁶, $^1J_{\text{CF}} = 258.0, ^2J_{\text{CF}} = 13.0, ^3J_{\text{CF}} = 5.0, ^4J_{\text{CF}} \sim 1.0$ Гц), 153.8 д. т (C⁴, $^1J_{\text{CF}} = 258.0, ^3J_{\text{CF}} = 4.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 20.8 д. д. т (F⁷, $J_{\text{F}7\text{F}6} = 22.0, J_{\text{F}7\text{F}4} = 19.0, J_{\text{F}7\text{F}} \sim 7.0$ Гц), 32.2 квинтет (2-CF₂, $J_{\text{FF}} \sim 5.0$ Гц), 44.3 д. д (F⁶, $J_{\text{F}6\text{F}7} = 22.0, J_{\text{F}6\text{F}4} \sim 8.0$ Гц), 51.2 д. к (F⁴, $J_{\text{F}4\text{F}7} = 19.0, J_{\text{FF}} \sim 8.0$ Гц), 54.8 уш. м и 54.9 уш. м [1(3)-CF₂]. УФ спектр (гексан), λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-4}$, л·моль⁻¹·см⁻¹): 207 (0.798), 224 пл (0.591), 281 (0.662). Масс-спектр, m/z : 325.9826. Найдено, %: С 36.76; Н 0.97; F 52.08; S 9.76. C₁₀H₃F₉S. Вычислено, %: С 36.82; Н 0.93; F 52.42; S 9.83. M^+ 325.9806.

Бис(6-бром-5-перфторинданил)дисульфид (7). 10.04 г (26.91 ммоль) тиола **1** растворяли в 50.16 г ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре, затем по каплям добавляли 5.81 г

(36.36 ммоль) брома в 20.45 г ледяной уксусной кислоты. Полученную смесь оставляли на 3 сут до образования осадка. Раствор (с осадком) концентрировали, затем промывали раствором 6.50 г Na₂SO₃ в 50 мл воды. Осадок отфильтровали и сушили над CaCl₂. Выход 8.10 г (81%), т. пл. 50–52°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1443, 1330, 1298, 1246, 1202, 1051, 1093, 1053, 951, 874, 808, 578, 544. Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 112.3 т. квинтетов (2,2'-CF₂, $^1J_{\text{CF}} = 277.0, ^2J_{\text{CF}} = 25.0$ Гц), 113.2 т. т. м и 113.3 т. т. м [1,1'(3,3')-CF₂, $^1J_{\text{CF}} \sim 262.0, ^2J_{\text{CF}} \sim 25.0$ Гц), 120.2 к ($^2J_{\text{CF}} \sim 27.0$ Гц), 122.7 кв. м ($^2J_{\text{CF}} \sim 24.0$ Гц), 124.8 д (C⁶, $^2J_{\text{CF}} = 20.0$ Гц), 134.1 д (C⁵, $^2J_{\text{CF}} = 20.0$ Гц), 151.9 д. д ($^1J_{\text{CF}} = 262.0, ^4J_{\text{CF}} = 4.0$ Гц), 155.1 д. д ($^1J_{\text{CF}} = 262.0, ^4J_{\text{CF}} \sim 4.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 32.0 квинтет (2-CF₂, $J_{\text{FF}} \sim 4.0$ Гц), 53.8 уш. м и 53.9 уш. м [1(3)-CF₂], 57.5 д. т и 58.2 д. т (F⁴⁽⁷⁾, $J_{\text{FF}} = 21.0, J_{\text{FF}} \sim 8.0$ Гц). УФ спектр (гексан), λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-4}$, л·моль⁻¹·см⁻¹): 207 (5.072), 255 (1.391), 298 (0.776). Масс-спектр, m/z : 741.7562. Найдено, %: С 29.08; F 40.87; S 8.76; Br 21.20. C₁₈Br₂F₁₆S₂. Вычислено, %: С 29.05; F 40.85; S 8.62; Br 21.48. M^+ 741.7547.

Пиролитические реакции полифторарентиолов с тетрафторэтиленом. Процесс проводили в реакторе, состоящем из кварцевой трубки (400 × 20 мм), нагреваемой в электрической трубчатой печи. Исходное соединение помещали в капельную воронку (соединения **1** и **7** расплавляли), присоединенную к кварцевой трубке реактора. Перед началом подачи систему предварительно продували аргоном, затем тиол подавали одновременно с током тетрафторэтилена (~15 л/ч). По окончании прибавления исходного соединения в реактор подачу тетрафторэтилена прекращали. Продукты реакции собирали в колбу, охлаждаемую ледяной водой. Далее реакционную массу доводили до комнатной температуры и перегоняли с паром. Полученный дистиллят отделяли, сушили CaCl₂ и анализировали методами ГХ-МС, ГХ и ЯМР ^{19}F .

При сополилизе соединения **1** (3.98 г, 10.67 ммоль) и тетрафторэтилена (~145 ммоль) в течение 13.0 мин при 610–625°C получили 3.68 г смеси соединений **5** (60.7%) и **6** (7.0%). Выходы **5** и **6** соответственно.

При сополилизе соединения **1** (2.63 г, 7.05 ммоль) и тетрафторэтилена (~70 ммоль) в течение 6.5 мин при 500–510°C получили 2.25 г сме-

си соединений **5** (57.5%) и **6** (6.2%). Выходы 47 и 6% соответственно.

При сопироллизе соединения **1** (2.50 г, 6.70 ммоль) и тетрафторэтилена (~70 ммоль) в течение 6.3 мин при 400–410°C получили 1.51 г смеси соединений **5** (69.3%) и **6** (4.4%). Выходы 40 и 4% соответственно.

При сопироллизе соединения **2** (2.57 г, 7.82 ммоль) и тетрафторэтилена (~55 ммоль) в течение 5.0 мин при 400–430°C получили 1.61 г смеси соединений **5** (63.6%) и **6** (4.2%). Выходы 33 и 3% соответственно.

При сопироллизе соединения **7** (2.29 г, 3.08 ммоль) и тетрафторэтилена (~80 ммоль) в течение 7.1 мин при 405–420°C получили 1.08 г смеси соединений **5** (67.8%) и **6** (3.1%). Выходы 30 и 3%.

При сопироллизе соединения **3** (13.82 г, 40.62 ммоль) и тетрафторэтилена (~190 ммоль) в течение 17.2 мин при 400–430°C получили 7.70 г соединения **5** (47.5%). Выход 23%. По данным ГХ, в смеси отсутствовал арен **6**. 7.40 г реакционной смеси перегнали в вакууме. Получили 2.43 г фракции с т. кип 150–153°C (15 мм рт. ст.) с содержанием соединения **5** 77.8%. 2.10 г Данной фракции возогнали в статическом вакууме (60–65°C, 3–4 мм рт. ст.). Получили 1.31 г твердого продукта с содержанием соединения **5** 96.2%. Из 1.20 г данного продукта перекристаллизацией из EtOH получили 0.63 г соединения **5** чистотой 98.4%.

Додекафтор-2Н,3Н,5Н,6Н,7Н-индено[5,6-*b*]-тиофен (5). Т. пл. 42–44°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1643, 1506, 1439, 1367, 1333, 1311, 1236, 1157, 1082, 1028, 955, 918, 874, 708, 580, 548. Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 112.3 т. квинтетов (6-CF₂, ¹J_{CF} = 277.0, ²J_{CF} = 25.0 Гц), 113.1 т. т. м и 113.3 т. т. м [5(7)-CF₂, ¹J_{CF} = 262.0, ²J_{CF} = 26.0 Гц), 117.0 т. т. д (3-CF₂, ¹J_{CF} = 266.0, ²J_{CF} = 26.0, ³J_{CF} ~3.0 Гц), 120.0 м, 122.0 м, 125.7 м, 128.5 т. т (2-CF₂, ¹J_{CF} = 266.0, ²J_{CF} = 28.0 Гц), 132.1 уш. д (J_{CF} = 29.0), 148.5 д. д (¹J_{CF} = 266.0, ⁴J_{CF} = 9.0 Гц), 151.9 д (¹J_{CF} = 266.0 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ_F , м. д.: 32.7 квинтет (6-CF₂, J_{FF} = 4.0 Гц), 41.9 д. т. т (F⁴, J_{F⁴F⁸} = 23.0, J_{F⁴F} = 10.0, J_{F⁴F} ~7.0 Гц), 43.2 д. т (F⁸, J_{F⁸F⁴} = 23.0, J_{F⁸F} ~7.0 Гц), 51.2 уш. д (3-CF₂, J_{F⁴F} = 10.0 Гц), 54.2 уш. м и 55.6 уш. м [5(7)-CF₂], 69.3 с (2-CF₂). УФ спектр (гексан), λ_{\max} , нм ($\epsilon \times 10^{-4}$,

л·моль⁻¹·см⁻¹): 216 (1.529), 222 (1.520), 248 (0.617), 254 (0.617), 298 (0.299), 308 (0.275). Масс-спектр, *m/z*: 391.9523. Найдено, %: С 33.80; F 58.16; S 8.20. *M*⁺ 391.9525. C₁₁F₁₂S. Вычислено, %: С 33.69; F 58.13; S 8.18. *M* 391.9525.

Тетрадекафтор-1,2,3,5,6,7-гексагидро-*s*-индацен (6). Спектр ЯМР ¹⁹F (CCl₄), δ_F , м. д.: 31.3 квинтет (2,6-CF₂, J_{FF} ~4.0 Гц), 44.3 м (F^{4,8}), 53.3 уш. м (1,3,5,7-CF₂). Масс-спектр, *m/z*: 409.9770 (вычислено для C₁₂F₁₄: 409.9771).

Рентгеноструктурный анализ выполняли при 223 К на дифрактометре Bruker Карра АРЕХ II (MoK _{α} -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор). Все расчеты выполнены с помощью комплекса программ SHELXTL в анизотропном приближении с геометрическими ограничениями для разупорядоченных фрагментов. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента для соединения **5**: C₁₁F₁₂S, *M* = 392.17, ромбическая сингония, пространственная группа *Cmca*, *a* = 8.492(4) Å, *b* = 9.744(4) Å, *c* = 15.103(6) Å, *V* = 1249.8(9) Å³, *Z* = 4, *d*_{выч} = 2.084 г·см⁻³, μ = 0.409 мм⁻¹, область сканирования 2 θ < 52.1°, 7863 измеренных отражений, 653 независимых (*R*_{int} = 0.0441), 545 отражений с *I* ≥ 2 σ (*I*), 96 уточняемых параметров, *R*₁ [*I* ≥ 2 σ (*I*)] = 0.0449, *wR*₂ = 0.1257 и GOF = 1.166 (по всем отражениям).

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования Сибирского отделения РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brooke G.M. // J. Fluor. Chem. 1997. Vol. 86. P. 1. doi 10.1016/S0022-1139(97)00006-7
2. Платонов В.Е., Петрова Т.Д. В кн.: Химия ароматических, гетероциклических и природных соединений / Под ред. В.Н. Пармона. Новосибирск: Офсет, 2009. С. 277.
3. Platonov V.E., Bredikhin R.A., Maksimov A.M., Kireenkov V.V. // J. Fluor. Chem. 2010. Vol. 131. P. 13. doi 10.1016/j.jfluchem.2009.09.011

4. Платонов В.Е., Малюта Н.Г., Якобсон Г.Г. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. Вып. 2. С. 383.
5. Platonov V.E., Maksimov A.M., Maslovsky P.I. // J. Fluor. Chem. 1995. Vol. 75. N 1. P. 41. doi 10.1016/0022-1139(95)03294-N
6. Никульшин П.В., Максимов А.М., Гатилов Ю.В., Платонов В.Е. // ЖОХ. 2018. Т. 88. С. 1967; Nikul'shin P.V., Maksimov A.M., Gatilov Yu.V., Platonov V.E. // Russ. J. Gen. 2018. Vol. 88. P. 2486. doi 10.1134/S107036321812006X
7. Mal'yuta N.G., Platonov V.E., Furin G.G., Yakobson G.G. // Tetrahedron 1975. Vol. 31. N 9. P. 1201. doi 10.1016/0040-4020(75)85057-5
8. Политанская Л.В., Селиванова Г.А., Пантелеева Е.В., Третьяков Е.В., Платонов В.Е., Никульшин П.В., Виноградов А.С., Зонов Я.В., Карпов В.М., Меженкова Т.В., Васильев А.В., Колдобский А.Б., Шилова О.С., Морозова С.М., Бургарт Я.В., Щегольков Е.В., Салютин В.И., Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю., Ненайденко В.Г., Москалик М.Ю., Астахова В.В., Шаинян Б.А., Таболин А.А., Иоффе С.Л., Музалевский В.М., Баленкова Е.С., Шастин А.В., Тютюнов А.А., Бойко В.Э., Игумнов С.М., Дильман А.Д., Адонин Н.Ю., Бардин В.В., Масоуд С.М., Воробьева Д.В., Осипов С.Н., Носова Э.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н., Прима Д.О., Макаров А.Г., Зибарев А.В., Трофимов Б.А., Собенина Л.Н., Беляева К.В., Сосновских В.Я., Обыденнов Д.Л., Усачев С.А. // Усп. хим. 2019. Т. 88. № 5. С. 425; Politanskaya L.V., Selivanova G.A., Panteleeva E.V., Tretyakov E.V., Platonov V.E., Nikul'shin P.V., Vinogradov A.S., Zonov Ya.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Vasilyev A.V., Koldobskii A.B., Shilova O.S., Morozova S.M., Burgart Ya.V., Shchegolkov E.V., Saloutin V.I., Sokolov V.B., Aksinenko A.Yu., Nenajdenko V.G., Moskalik M.Yu., Astakhova V.V., Shainyan B.A., Tabolin A.A., Ioffe S.L., Muzalevskiy V.M., Balenkova E.S., Shastin A.V., Tyutyunov A.A., Boiko V.E., Igumnov S.M., Diltman A.D., Adonin N.Yu., Bardin V.V., Masoud S.M., Vorobyeva D.V., Osipov S.N., Nosova E.V., Lipunova G.N., Charushin V.N., Prima D.O., Makarov A.G., Zibarev A.V., Trofimov B.A., Sobenina L.N., Belyaeva K.V., Sosnovskikh V.Y., Obydenov D.L., Usachev S.A. // Russ. Chem. Rev. 2019. Vol. 88. N 5. P. 425. doi 10.1070/RCR4871
9. Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е. В кн.: Химия ароматических, гетероциклических и природных соединений / Под ред. В.Н. Пармона. Новосибирск: Офсет, 2009. С. 247.
10. Luo Y.-R. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds. Boca Raton; London; New York: CRC Press LLC, 2003.
11. Nikul'shin P.V., Maksimov A.M., Platonov V.E. // Fluorine Notes. 2016. Vol. 106. http://notes.fluorine1.ru/public/2016/3_2016/letters/rusletter2.html
12. Никульшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. // ЖПХ. 2010. Т. 83. Вып. 7. С. 1148; Nikul'shin P.V., Maksimov A.M., Platonov V.E. // Russ. J. Appl. Chem. 2010. Vol. 83. N 7. P. 1254. doi 10.1134/S1070427210070165
13. Платонов В.Е., Максимов А.М., Дворникова К.В., Никульшин П.В. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. С. 1681; Platonov V.E., Maksimov A.M., Dvornikova K.V., Nikul'shin P.V. // Russ. J. Org. Chem. 2005. Vol. 41. P. 1647. doi 10.1007/s11178-006-0012-1
14. Plusnin V.F., Ivanov Yu.V., Grivin V.P., Vorobjev D.Y., Larionov S.V., Maksimov A.M., Platonov V.E., Tkachenko N.V., Lemmftyinen H. // Chem. Phys. Chem. Lett. 2000. Vol. 325. P. 153. doi 10.1016/S0009-2614(00)00700-4
15. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии М.: Мир. 1975. С. 19; Mathieu J., Panico R. Mecanismes Reactionnels en Chimie Organique. Paris: Hermann, 1972.
16. Hine J. Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1975.
17. Sheppard W.A., Sharts C.M. Organic Fluorine Chemistry. New York: W.A.Benjamin, Inc., 1969.
18. Ягупольский Л.М. Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. Киев: Наукова думка, 1988.
19. Платонов В.Е. Дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск, 1979.
20. Платонов В.Е. В кн.: Реакционная способность полифторароматических соединений / Под ред. Г.Г. Якобсона. Новосибирск: Наука, 1983.

Thermal Reactions of 6-Bromo-, 6-Chloro-, and 6-(Methylsulfanyl)octafluoroindane-5-thiols with Tetrafluoroethylene. Synthesis of Dodecafluoro-2*H*,3*H*,5*H*,6*H*,7*H*-indeno[5,6-*b*]thiophene

P. V. Nikul'shin, A. M. Maksimov, Yu. V. Gatilov, and V. E. Platonov*

N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Lavrentieva 9, Novosibirsk, 630090 Russia

**e-mail: platonov@nioch.nsc.ru*

Received May 20, 2019; revised May 20, 2019; accepted May 25, 2019

Dodecafluoro-2*H*,3*H*,5*H*,6*H*,7*H*-indeno[5,6-*b*]thiophene and a small amount of tetradecafluoro-1,2,3,5,6,7-hexahydro-*s*-indacene were synthesized by co-pyrolysis of 6-bromo-, 6-chlorooctafluoroindane-5-thiols, as well as bis(6-bromo-5-perfluoroindanyl)disulfane with tetrafluoroethylene in a flow system at 400–625°C. Dodecafluoro-2*H*,3*H*,5*H*,6*H*,7*H*-indeno[5,6-*b*]thiophene formed in the reaction of 6-(methylsulfanyl)octafluoroindane-5-thiol with tetrafluoroethylene at 420°C was isolated, and its structure was proved by the X-ray diffraction analysis method. Schemes for the formation of the reaction products involving intermediate radicals are proposed.

Keywords: polyfluoroindanethiols, tetrafluoroethylene, co-pyrolysis, dodecafluoro-2*H*,3*H*,5*H*,6*H*,7*H*-indeno[5,6-*b*]thiophene