

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,5-ДИФТОР-3,4,6-ТРИХЛОРБЕНЗОЛТИОЛА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

© 2020 г. П. В. Никульшин, А. М. Максимов, 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 17 июля 2020 г.

После доработки 17 июля 2020 г.

Принято к печати 29 июля 2020 г.

Пиролиз смеси 2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензолтиола с тетрафторэтиленом приводит к 2,2,3,3,4,7-гексафтор-5,6-дихлор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофену (основному продукту реакции) наряду с 2,2,3,3,4,6-гексафтор-5,7-дихлор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофеном. Предложены схемы их образования с участием промежуточных радикалов. Окислением смеси синтезированных соединений получены 2,2,3,3,4,7-гексафтор-5,6-дихлор-2,3-дигидробензо[*b*]сульфан-1,1-диоксид и 2,2,3,3,4,6-гексафтор-5,7-дихлор-2,3-дигидробензо[*b*]сульфан-1,1-диоксид.

Ключевые слова: 2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензолтиол, тетрафторэтилен, пиролиз, 2,2,3,3,4,7-гексафтор-5,6-дихлор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофен, 2,2,3,3,4,7-гексафтор-5,6-дихлор-2,3-дигидробензо[*b*]сульфан-1,1-диоксид

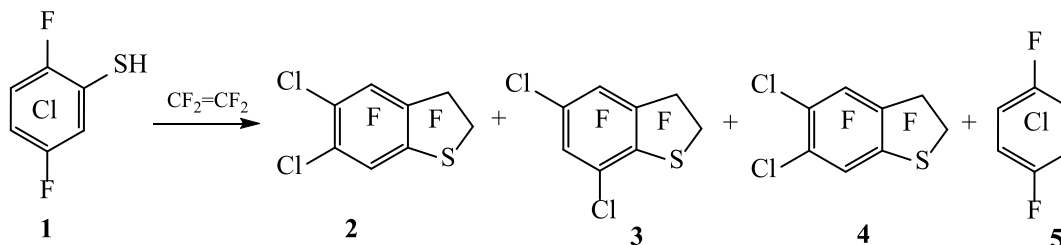
DOI: 10.31857/S0044460X20110025

Среди реакций совместного пиролиза полифторароматических соединений и тетрафторэтилена в проточной системе описаны превращения полифторхлорарентиолов с атомами хлора в *орто*- и *пара*-положениях к тиольной группе [1]. Основное направление пиролиза смеси полифтор-*о*-хлорарентиолов с тетрафторэтиленом – неожиданное образование производных полифтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофена с миграцией атома серы. В небольших количествах получались также изомеры, в которых атом серы находился в исходном положении, а также полифторинданы. Реакции 2,3,6-трифтор-5-хлорпиридин-4-тиола с тетрафторэтиленом при 410–620°C в проточной системе протекали аналогично с образованием азотсодержащих аналогов. Продукты пиролиза образуются, по-видимому, с участием промежуточных радикалов, включая радикальные σ -комплексы, а также радикальные σ -спирокомплексы [1]. Образование двух изомерных соединений усложняет выделение основного изомера с мигрировавшим атомом

серы. Индивидуальные полифтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофены – труднодоступные соединения. Описано получение перфтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофена и изучены его некоторые превращения [2]. Пиролизом смеси 6-(метилсульфанил)октафториндан-5-тиола с тетрафторэтиленом при 420°C получен индивидуальный додекафтор-3,5,6,7-тетрагидро-2*H*-индено[5,6-*b*]тиофен [3].

С учетом возможности перегруппировки при образовании полифторированного тиенового цикла в синтезе полифтордигидробензо[*b*]тиофенов целесообразно проводить пиролиз смеси тетрафторэтилена и 2,5-дифторпроизводных бензолтиола с атомом хлора в *орто*-положении к тиольной группе, а также с двумя одинаковыми заместителями в положениях 3 и 4 с целью исключения влияния перегруппировки на строение конечного полифтордигидробензо[*b*]тиофена. Этим требованиям отвечает 2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензолтиол **1**, и с целью получения 2,2,3,3,4,7-гексафтор-5,6-дихлор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофена **2**

Схема 1.



нами проведены реакции совместного пиролиза тиола **1** с тетрафторэтиленом при различных температурах.

Исходное соединение **1** было получено с высоким выходом при взаимодействии доступного 1,2,4-трифтортрихлорбензола [4] с KSH [5]. При пиролизе смеси тиола **1** с тетрафторэтиленом при 600–620°C в проточной системе образуется соединение **2**. Однако неожиданно было зафиксировано образование другого изомера – 2,2,3,3,4,6-гексафтор-5,7-дихлор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофена **3**. Кроме того, в небольших количествах в реакционной смеси обнаружен 1,1,2,2,3,3,4,7-октафтор-5,6-дихлориндан **4** наряду с заметным количеством 1,4-дифтортетрахлорбензола **5** (21% в смеси, см. таблицу, оп. 1). Среди этих соединений преобладает 2,2,3,3,4,7-гексафтор-5,6-дихлор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофен **2** (выход 10%, 46% в смеси). Снижение температуры реакции до 510–530 и до 400–420°C приводит к увеличению выхода соединения **2** (32 и 18%) (см. таблицу, оп. 2, 3) (схема 1).

Пиролиз смеси соединения **1** с тетрафторэтиленом при 600–620°C сопровождался сильным осмолением, что, по-видимому, объясняет низкий выход соединения **2** и других продуктов реакции. Сильное осмоление, возможно, обусловлено снижением термостабильности тиола **1** из-за присутствия трех атомов хлора. В пользу такого предположения свидетельствует сравнение с результатом реакции 2,4,5-трифтор-3,6-дихлорбензолтиола с тетрафторэтиленом в аналогичных условиях, приводящей к изомерным полифторхлордигидробензо[*b*]тиофенам с более высокими выходами [1].

Можно полагать (ср. [1]), что образование соединения **2** происходит через 2-(2,5-дифтор-3,4,6-трихлорфенилсульфанил)тетрафторэтильный радикал **A** (схема 2), который получается из 2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензолтиильного радикала и тетрафторэтилена. Тиильный радикал может генерироваться при термолизе связи S–H, а также при действии атома хлора, элиминирующегося из радикальных σ -комплексов. В образовании арена **2**, возможно, принимает участие и [2-(2,5-дифтор-3,4,6-трихлорфенил)тетрафторэтан]тиильный радикал **B**, генерирующийся из σ -спирокомплекса **B**. Последний может образовываться в результате превращения радикала **A**. Радикалы **A** и **B** подвергаются внутримолекулярной циклизации в радикальные σ -комплексы **Г**, **Д**, и с последующим элиминированием атома хлора образуется соединение **2** (схема 2).

Соединение **3**, по-видимому, получается вследствие замыкания радикала **A** по положению 2 ароматического кольца и генерации радикального σ -комплекса **Е**. Последующая миграция атома фтора приводит к образованию радикального σ -комплекса **Ж** (схема 3). Подобный механизм с миграцией атома фтора был предложен ранее при изучении реакции перекиси пентафторбензоила с гексафторбензолом [6]. Замыканию радикала **A** по положению 2 и миграции атома фтора способствует участие атомов хлора и атома серы своими вакантными *d*-орбиталями в стабилизации радикальных σ -комплексов **Е** и **Ж**. Элиминирование

Пиролиз смеси 2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензолтиола с тетрафторэтиленом

№ опыта	1, г	τ , мин	T , °C	Выход, г	Состав реакционной смеси по данным ГЖХ, % (выделено, %)			
					2	3	4	5
1	2.60	3.7	600–620	0.68	46.1 (10)	15.7 (3.5)	2.6 (0.5)	21.3 (4)
2	40.30	33.7	510–530	28.52	56.7 (32)	20.5 (11.5)	4.7 (2.5)	5.1 (2)
3	2.59	4.5	400–420	1.15	50 (18)	16.1 (6)	2.2 (1)	0.3 (~0.1)

Схема 2.

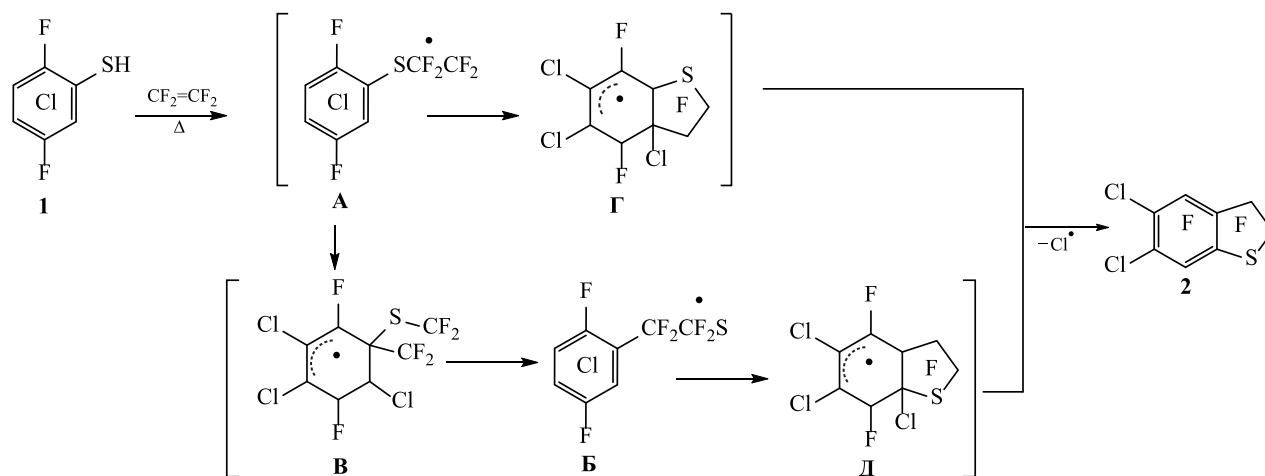


Схема 3.

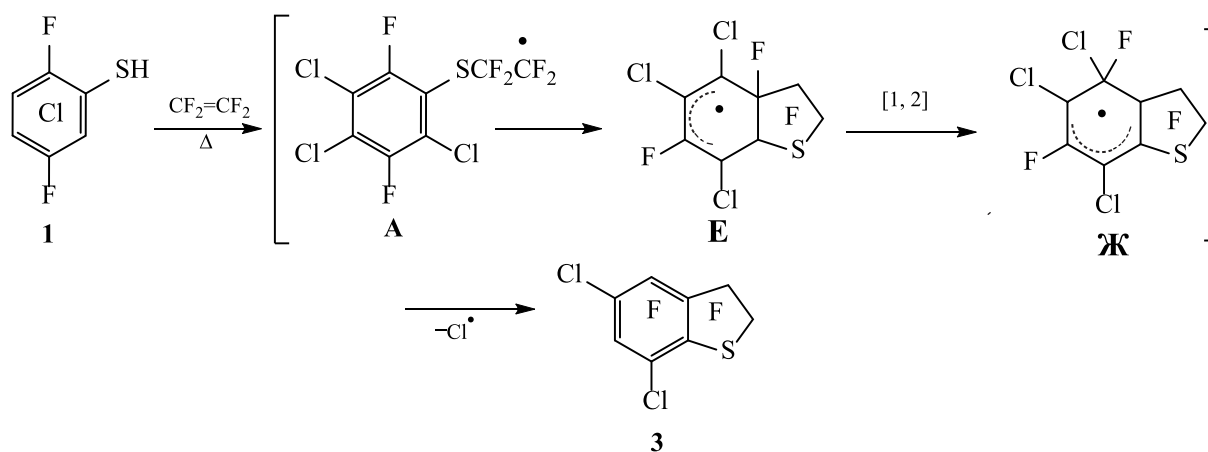
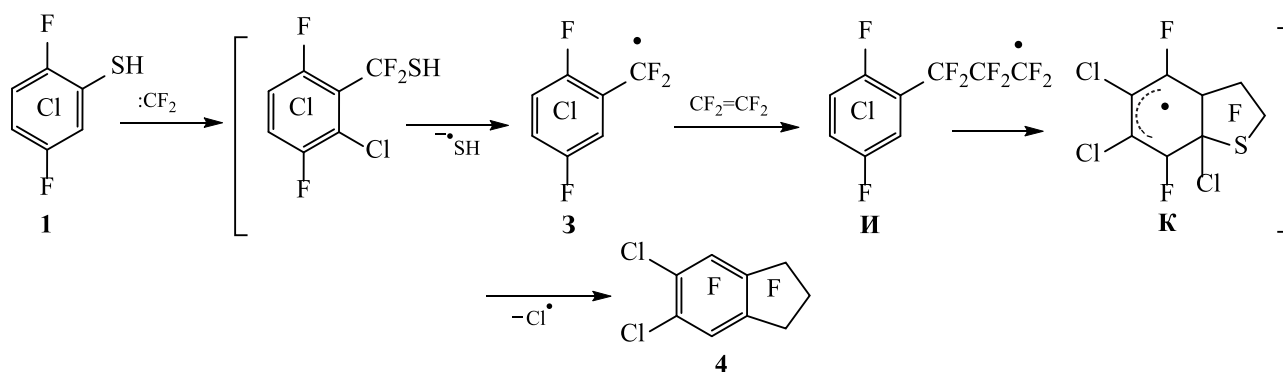


Схема 4.

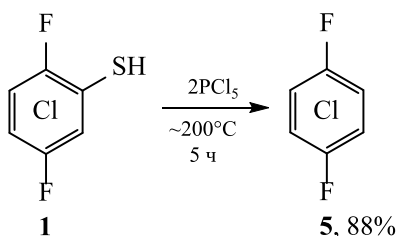


атома хлора из σ -комплекса Ж ведет к соединению 3 (схема 3).

Образование соединения 4, по-видимому, включает внедрение дифторкарбена, образующегося при термолитическом разложении тетрафторэтилена [7], по связи

C–S тиола 1 с генерацией тетрафтортрихлорбензильного радикала 3, который реагирует затем с тетрафторэтиленом с последующей циклизацией полифтортрихлорфенилпропильного радикала И и элиминированием атома хлора из радикального σ -комплекса К (схема 4).

Схема 5.



Принимая во внимание элиминирование атома хлора при ароматизации σ -комплексов Г–Ж, К, можно предположить, что соединение **5** образуется в результате взаимодействия тиола **1** с атомом хлора. Ранее нами было показано, что в реакциях полифторарентиолов с PCl_5 при $\sim 200^\circ\text{C}$ происходит гладкое замещение тиольной группы на атом хлора, при этом предполагалось, что это происходит при участии хлора [8] (схема 5).

С целью изучения химических свойств и получения дополнительных данных для подтверждения строения соединений **2** и **3** смесь этих соединений в соотношении $\sim 77:23$, окисляли кислотой H_5IO_6 в присутствии CrO_3 в ацетонитриле и получили смесь 2,2,3,3,4,7-гексафтор-5,6-дихлор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофен-1,1-диоксида **6** и 2,2,3,3,4,6-гексафтор-5,7-дихлор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофен-1,1-диоксида **7** примерно в том же соотношении (схема 6). Подобным образом ранее окисляли декафтордифенилсульфид и получали с высоким выходом декафтордифенилсульфон [9].

Состав и строение соединений **2**, **3**, **6**, **7** установлены на основании данных элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения, спектроскопии ЯМР. Закономерности, наблюдаемые в спектрах ЯМР ^{19}F соединений **2**, **3**, **6**, **7**, аналогичны таковым в полифтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофенах и их сульфоксидах [2].

Химические сдвиги сигналов F^2 и F^3 , а также константы $J(\text{C}^2\text{F}_2, \text{C}^3\text{F}_2)$, $J_{\text{F}^3\text{F}^4}$ в спектрах соединений **2** и **3** близки соответствующим величинам в спектрах перфтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофена и его 5- и 6-производных с О- и S-содержащими

заместителями [2]. Константы $J_{\text{F}^4\text{F}^7}$ в арене **2** и $J_{\text{F}^4\text{F}^6}$ в соединении **3** совпадают с таковыми в перфтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофене [2]. Сигналы при 46.8 м. д. в спектре соединения **2** имеют только дублетную константу ($J_{\text{F}^7\text{F}^4}$) при отсутствии триплетной константы, что позволяет отнести их к атому фтора в положении 7.

Отнесение сигналов атомов фтора в положениях 4, 7 и 4, 6 в спектрах соединений **2** и **3** согласуется с расчетами по аддитивной схеме с учетом соответствующих сдвигов атомов фтора в перфтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофене [2] и влияния атомов хлора в пентафторхлорбензоле [10].

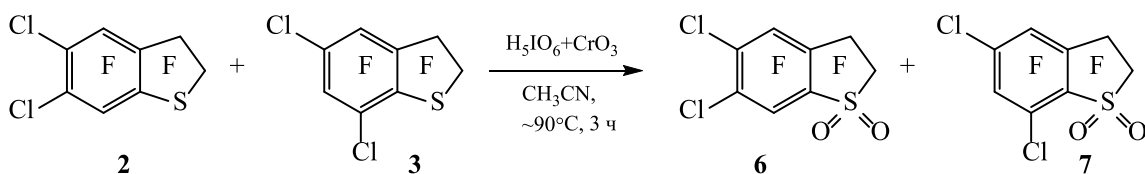
Химические сдвиги атомов фтора F^2 и F^3 и их КССВ в спектрах соединений **6** и **7** близки к соответствующим величинам в спектрах 2,2,3,3-тетрафтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофен-1,1-диоксида и его 5-бромпроизводного [11]. Константы $J_{\text{F}^4\text{F}^7}$ и $J_{\text{F}^3\text{F}^4}$ в спектрах соединений **2** и **6** сопоставимы; величины $J_{\text{F}^4\text{F}^6}$ в спектрах соединений **3** и **7** близки. Химические сдвиги атомов F^4 в спектрах соединений **2**, **3**, **6**, **7** близки друг к другу.

Таким образом, изучены термические превращения 2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензолтиола в присутствии тетрафторэтилена. Получены 2,2,3,3,4,7-гексафтор-5,6-дихлор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофен и 2,2,3,3,4,6-гексафтор-5,7-дихлор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофен, окисление которых приводит к образованию соответствующих 2,3-дигидробензо[*b*]сульфан-1,1-диоксидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{19}F записаны на приборе Bruker AV-300 (282.4 МГц) в CCl_4 с добавкой CDCl_3 . Внутренний стандарт – C_6F_6 . Положительные значения химических сдвигов соответствуют смещению сигнала в слабое поле от C_6F_6 . Спектры ЯМР ^{13}C записаны на приборах Bruker AV-300 (75.5 МГц) и Bruker AV-400 (100.6 МГц) в CDCl_3 . Внутренний стандарт – CDCl_3 . ИК и УФ спектры записаны на приборах Bruker Vector 22 IR и Hewlett Packard

Схема 6.



8453 UV соответственно. Молекулярные массы и элементный состав определены из масс-спектров, полученных на приборе DFS с энергией ионизации 70 эВ. Для хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) использовали хроматограф Hewlett Packard HP 5890 с масс-селективным детектором HP 5971 и хроматограф Agilent 6890N с хромато-масс-спектрометрической системой Agilent 5973N. Энергия ионизирующих электронов – 70 эВ. Газохроматографический анализ проводили на приборе Hewlett Packard HP 5980, снабженном кварцевой капиллярной колонкой HP-5 (неподвижная фаза – диметилдифенилполисилоксан), $30\text{ м} \times 0.52\text{ мм}/2.6\text{ мкм}$, и детектором по теплопроводности. Температуру плавления определяли на приборе Mettler Toledo FP900.

Пиролитические реакции 2,5-дифтор-3,4,6-трихлорбензолтиола 1 с тетрафторэтиленом проводили в реакторе, состоящем из кварцевой трубки ($400 \times 20\text{ мм}$), нагреваемой в электрической трубчатой печи. Исходное соединение **1** помещали в капельную воронку, присоединенную к кварцевой трубке реактора, и расплавляли. До начала реакции систему продували аргоном, затем тиол подавали одновременно с током тетрафторэтилена ($\sim 15\text{ л/ч}$). По окончании прибавления соединения **1** в реактор подачу тетрафторэтилена прекращали. Продукты реакции собирали в колбу, охлаждаемую ледяной водой, затем перегоняли с паром. Органический слой отделяли, сушили CaCl_2 и анализировали методами ГХ-МС, ГХ и ЯМР ^{19}F . В таблице приведены условия реакций, составы реакционных смесей и выходы. Спектры ЯМР ^{19}F смесей использовали для идентификации соединений **2**, **3**, **4**. Для идентификации в смеси арена **5** проведен встречный синтез этого соединения.

Перегонкой в вакууме (18–20 мм рт. ст.) 26.14 г смеси, полученной в оп. 2 (см. таблицу), отобрали фракцию 20.32 г соединений **2** и **3** с температурой кипения $\sim 105^\circ\text{C}$ и чистотой 91.9 % (ГХ), соотношение соединений **2** и **3** $\sim 77:23$ (по данным ЯМР ^{19}F). Для смеси соединений **2** и **3** найдено, m/z : $[M]^+$ 311.8995 (вычислено для $\text{C}_8\text{Cl}_2\text{F}_6\text{S}$: 311.8997).

Ниже приведены данные спектров ЯМР, записанных для смеси соединений **2** и **3**.

2,2,3,3,4,7-Гексафтор-5,6-дихлор-2,3-дигидробензо[b]тиофен (2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.:

114.3 т. д (C^{3a} , $^2J_{\text{CF}} = 25.0$, $^2J_{\text{CF}} = 20.0\text{ Гц}$), 117.7 т. т. д (C^3F_2 , $^1J_{\text{CF}} = 265.0$, $^2J_{\text{CF}} = 25.0$, $J_{\text{CF}} \sim 3.0\text{ Гц}$), 121.2 д (C^5 либо C^6 , $^2J_{\text{CF}} = 20.0\text{ Гц}$), 121.8 д. м (C^{7a} , $^2J_{\text{CF}} \sim 22.0\text{ Гц}$), 127.9 д (C^5 либо C^6 , $^2J_{\text{CF}} = 20.0\text{ Гц}$), 128.8 т. т (C^2F_2 , $^1J_{\text{CF}} = 295.0$, $^2J_{\text{CF}} = 28.0\text{ Гц}$), 149.3 д. м (C^4 либо C^7 , $^1J_{\text{CF}} = 249.0\text{ Гц}$), 152.2 д. м (C^4 либо C^7 , $^1J_{\text{CF}} = 262.0\text{ Гц}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 45.6 д. т (F^4 , $J_{\text{F}^4\text{F}} = 15.5$, $J_{\text{F}^4\text{F}} = 10.5\text{ Гц}$), 46.8 д (F^7 , $J_{\text{F}^7\text{F}^4} = 15.5\text{ Гц}$), 51.2 д. т (C^3F_2 , $J_{\text{FF}^4} = 10.5$, $J_{\text{FF}} = 2.5\text{ Гц}$), 68.2 т (C^2F_2 , $J_{\text{FF}} = 2.5\text{ Гц}$).

2,2,3,3,4,6-Гексафтор-5,7-дихлор-2,3-дигидробензо[b]тиофен (3). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 47.4 т. д (F^4 , $J_{\text{F}^4\text{F}} = 10.0$, $J_{\text{F}^4\text{F}^6} = 8.0\text{ Гц}$), 52.7 д. к (C^3F_2 , $J_{\text{FF}^4} = 10.0$, $J_{\text{FF}^2} \sim J_{\text{FF}^6} \sim 2.0\text{ Гц}$), 59.8 д. т (F^6 , $J_{\text{F}^6\text{F}^4} = 8.0$, $J_{\text{F}^6\text{F}} \sim 2.0\text{ Гц}$), 67.7 т (C^2F_2 , $J_{\text{FF}} \sim 2.0\text{ Гц}$).

1,1,2,2,3,3,4,7-Октафтор-5,6-дихлориндан (4). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 31.8 квинтет (C^2F_2 , $J_{\text{FF}} \sim 4.0\text{ Гц}$), 47.6 уш. с (F^4 , F^7), 54.1 уш. с [$\text{C}^{1(3)}\text{F}_2$] [12]. Масс-спектр, m/z : 330 $[M]^+$ (вычислено для $\text{C}_9\text{Cl}_2\text{F}_8$: 330).

1,4-Дифтор-2,3,5,6-тетрахлорбензол (5). В ампулу помещали 3.33 г (13.35 ммоль) тиола **1**, добавляли 5.68 г PCl_5 (27.60 ммоль) и медленно подогревали до вскипания. По окончании выделения газа ампулу запаивали, помещали в металлический кожух и нагревали 5 ч при $200\text{--}202^\circ\text{C}$. По окончании реакции ампулу охлаждали, вскрывали, содержимое переносили в колбу под слой воды со льдом (80–100 г). Смесь перемешивали 2 ч с целью гидролиза соединений фосфора, затем добавляли 12.31 г Na_2CO_3 (116.83 ммоль) и перемешивали еще 2 ч, перегоняли с паром. Органический слой отделяли, сушили CaCl_2 , анализировали методами ГХ и ЯМР ^{19}F . Доля соединения **5** в смеси, по данным ГХ, $\sim 98.9\%$, выход 2.98 г (88%), т. пл. $74.9\text{--}75.3^\circ\text{C}$ (т. пл. 76.5°C [13]). ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1632, 1487, 1444, 1394, 1346, 1296, 1252, 1180, 1130, 1117, 912, 879, 729, 633. УФ спектр (гексан), λ_{max} , нм (ϵ , л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$): 207 (2.032), 227 (1.250), 282 (0.162), 290 (0.185). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 119.5 м ($\text{C}^{2,3,5,6}$), 151.9 д. д ($\text{C}^{1,4}$, $^1J_{\text{CF}} = 251.0$, $^4J_{\text{CF}} = 5.0\text{ Гц}$). Спектр ЯМР ^{19}F : δ_{F} 51.2 м. д. [14, 15]. Найдено, %: С 28.64; Cl 56.15; F 15.51. $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_4$. Вычислено, %: С 28.61; Cl 56.30; F 15.09.

Синтез соединений 6 и 7. Окисление смеси соединений **2** и **3** (оп. 2, перегонка, см. выше) проводили согласно известной методике [9]. К 9.76 г H_5IO_6 (42.82 ммоль) в 35 мл безводного CH_3CN

добавляли 0.37 г CrO_3 (1.05 ммоль) и перемешивали 30 мин при комнатной температуре, затем добавляли 1.40 г смеси соединений **2** и **3** в 15 мл безводного CH_3CN . Перемешивали 3 ч при кипячении. После удаления ацетонитрила добавляли ~5 мл воды и 0.57 г Na_2CO_3 (5.38 ммоль), экстрагировали CH_2Cl_2 (3×5 мл). Экстракт очищали, пропуская его через силикагель, отгоняли CH_2Cl_2 . Получили 1.18 г смеси соединений **6** и **7** (93.1%, ГХ) в соотношении ~75:25 (ЯМР ^{19}F). 1.01 г смеси возгоняли в статическом вакууме (~2 мм рт. ст.) при 150–160°C и выделяли 0.89 г смеси соединений **6** и **7** 98.0%-ной чистоты (ГХ). 0.68 г смеси перекристаллизовали из ~1.5 мл гексана при –30°C, промывали ~1.5 мл холодного гексана. Получили 0.58 г смеси соединений **6** и **7** (98.4%-ной чистоты, ГХ). Масс-спектр, m/z : $[M]^+$ 343.8896 (вычислено для $\text{C}_8\text{Cl}_2\text{F}_6\text{O}_2\text{S}$: 343.8895). Найдено, %: С 27.75; Cl 20.46; F 33.30; S 9.35. $\text{C}_8\text{Cl}_2\text{F}_6\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 27.85; Cl 20.55; F 33.04; S 9.29. Ниже приведены данные спектров ЯМР, записанных для смеси соединений **6** и **7**.

2,2,3,3,4,7-Гексафтор-5,6-дихлор-2,3-дигидробензо[b]тиофен-1,1-диоксид (6). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 108.9 т. т. д (C^3F_2 , $^1J_{\text{CF}} = 266.0$, $^2J_{\text{CF}} = 23.0$, $J_{\text{CF}} \sim 2.0$ Гц), 113.1 т. т. д (C^2F_2 , $^1J_{\text{CF}} = 305.0$, $^2J_{\text{CF}} = 25.0$ Гц), 113.9 т. д (C^{3a} , $^2J_{\text{CF}} = 27.0$, $^2J_{\text{CF}} = 18.0$ Гц), 123.5 д. м (C^{7a} , $^2J_{\text{CF}} \sim 22.0$ Гц), 130.4 д. т (C^5 либо C^6 , $^2J_{\text{CF}} = 19.0$, $J_{\text{CF}} = 1.5$ Гц), 131.5 д. т (C^5 либо C^6 , $^2J_{\text{CF}} = 19.0$, $J_{\text{CF}} = 1.5$ Гц), 149.6 д. д (C^4 либо C^7 , $^1J_{\text{CF}} = 263.0$, $J_{\text{CF}} = 4.0$ Гц), 151.9 д. д (C^4 либо C^7 , $^1J_{\text{CF}} = 267.0$, $J_{\text{CF}} = 4.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 42.4 т (C^2F_2 , $J_{\text{FF}} = 5.0$ Гц), 49.9 д (F^7 , $J_{\text{F}^7\text{F}^4} = 17.5$ Гц), 51.3 д. т (F^4 , $J_{\text{F}^4\text{F}^7} = 17.5$, $J_{\text{F}^4\text{F}} = 12.5$ Гц), 55.8 д. т. д (C^3F_2 , $J_{\text{FF}^4} = 12.5$, $J_{\text{FF}^2} = 5.0$, $J_{\text{FF}^7} = 1.0$ Гц).

2,2,3,3,4,6-Гексафтор-5,7-дихлор-2,3-дигидробензо[b]тиофен-1,1-диоксид (7). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: 42.6 т (C^2F_2 , $J_{\text{FF}} = 5.0$ Гц), 53.3 т. д (F^4 , $J_{\text{F}^4\text{F}} = 12.0$, $J_{\text{F}^4\text{F}^6} = 10.0$ Гц), 56.0 д. т. д (C^3F_2 , $J_{\text{FF}^4} = 12.0$, $J_{\text{FF}^2} = 5.0$, $J_{\text{FF}^6} = 2.0$ Гц), 64.1 д. т (F^6 , $J_{\text{F}^6\text{F}^4} = 10.0$, $J_{\text{F}^6\text{F}} = 2.0$ Гц).

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никутьшин 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
2. 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
3. Никутьшин П.В., Максимов А.М., Гатилов Ю.В., Платонов В.Е. // ЖОХ. 2019. Т. 89. С. 1859; Nikul'shin P.V., Maksimov A.M., Gatilov Yu.V., Platonov V.E. // Russ. J. Gen. 2019. Vol. 89. P. 2378. doi 10.1134/S1070363219120090
4. Никутьшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. // ЖОрХ. 2012. Т. 48. Вып. 4. С. 538; Nikul'shin P.V., Maksimov A.M., Platonov V.E. // Russ. J. Org. Chem. 2012. Vol. 48. N 4. P. 536. doi 10.1134/S1070428012040124
5. Никутьшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. // ЖОрХ. 2016. Т. 52. Вып. 1. С. 33; Nikul'shin P.V., Maksimov A.M., Platonov V.E. // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. N 1. P. 25. doi 10.1134/S107042801601005X
6. Власова Л.В., Кобрин Л.С., Якобсон Г.Г. // ЖОрХ. 1974. Т. 10. Вып. 4. С. 787.
7. Kirmse W. Carbene Chemistry. New York: Academic Press, 1971.
8. Никутьшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е. // ЖОрХ. 2016. Т. 52. Вып. 2. С. 217; Nikul'shin P.V., Maksimov A.M., Platonov V.E. // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. N 2. P. 200. doi 10.1134/S1070428016020068.
9. Xu L., Cheng J., Trudell M.L. // J. Org. Chem. 2003. Vol. 68. N. 13. P. 5388. doi 10.1021/jo030031n
10. Пушкина Л.Н., Степанов А.П., Жуков В.С. // ЖОрХ. 1972. Т. 8. Вып. 3. С. 586.
11. Platonov V.E., Maksimov A.M. // Heteroatom Chem. 1992. Vol. 3. N. 4. P. 373. doi 10.1002/hc.520030411
12. Никутьшин 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. Parshall G.W. // J. Org. Chem. 1962. Vol. 27. N 12. P. 4649. doi 10.1021/jo01059a509
14. Молин Ю.Н., Кулакова Г.И., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г. // ЖСХ. 1964. Т. 5. Вып. 5. С. 781; Molin Yu.N., Kulakova G.I., Platonov V.E., Yakobson G.G. // J. Struct. Chem. 1965. Vol. 5. N 5. P. 718. doi 10.1007/BF00744062
15. Bolton R., Sandall J.P.B. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1976. P. 1541. doi 10.1039/P29760001541

Thermal Transformations of 2,5-Difluoro-3,4,6-trichlorobenzenethiol with Tetrafluoroethylene

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

*Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, 630090 Russia*

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

Received July 17, 2020; revised July 17, 2020; accepted July 29, 2020

Pyrolysis of a mixture of 2,5-difluoro-3,4,6-trichlorobenzenethiol with tetrafluoroethylene leads to 2,2,3,3,4,7-hexafluoro-5,6-dichloro-2,3-dihydrobenzo[*b*]thiophene (the major reaction product) along with 2,2,3,3,4,6-hexafluoro-5,7-dichloro-2,3-dihydrobenzo[*b*]thiophene. Schemes of their formation with the participation of intermediate radicals are proposed. Oxidation of a mixture of the synthesized compounds gave 2,2,3,3,4,7-hexafluoro-5,6-dichloro-2,3-dihydrobenzo[*b*]sulfane-1,1-dioxide and 2,2,3,3,4,6-hexafluoro-5,7-dichloro-2,3-dihydrobenzo[*b*]sulfane-1,1-dioxide.

Keywords: 2,5-difluoro-3,4,6-trichlorobenzenethiol, tetrafluoroethylene, pyrolysis, 2,2,3,3,4,7-hexafluoro-5,6-dichloro-2,3-dihydrobenzo[*b*]thiophene, 2,2,3,3,4,7-hexafluoro-5,6 dichloro-2,3-dihydrobenzo[*b*]sulfane-1,1-dioxide