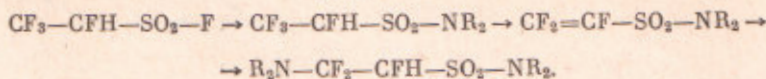
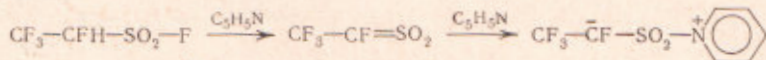


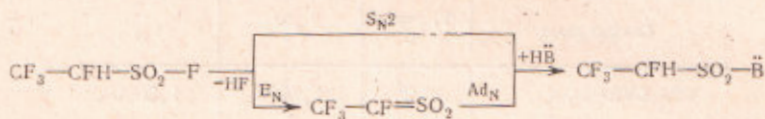
водит к трифторэтиленсульфамиду. Последний, характеризуясь высокой электроноакценторностью, может претерпевать различные превращения. Именно такой последовательностью реакций следует объяснять амнолиз α -гидротетрафторэтансульфофторида.



Если же аддукт образован на основе сульфогалогенида (III), то наиболее лабильной оказывается галоидангидридная связь и стабилизация карб-аниона приводит к трифторметилфторсульфону. Нагреванием смеси сульфогалогенида и избытка пиридина удалось получить этот сульфен в виде устойчивого кристаллического комплекса с пиридином (т. пл. 134°); этот комплекс описывается структурой биполярного иона.



Выделение трифторметилфторсульфена показывает, что взаимодействие α -гидротетрафторэтансульфофторида с нуклеофильными реагентами может осуществляться по двум направлениям — либо по механизму замещения S_N2 , либо по механизму последовательного элиминирования — присоединения $E_N - Ad_N$.



Ясно, что вследствие термодинамической стабильности сульфонильфторидной связи (³) осуществление процесса по механизму S_N2 чрезвычайно затруднено. Более предпочтительным является механизм $E_N - Ad_N$.

С этих позиций становятся понятными результаты потенциометрического титрования ряда сульфогалогенидов. Приводим константы скорости их щелочного гидролиза (л/моль·сек) в водном буфере (pH 8,5) при 25°:

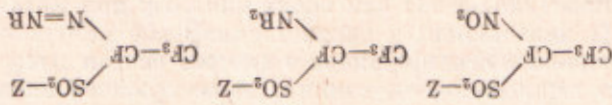
$\text{CF}_3 - \text{CFCl} - \text{SO}_2 - \text{F}$ 3,30; $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{SO}_2 - \text{F}$ 8,20; $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SO}_2 - \text{F}$ 18,3;

$\text{CH}_3 - \text{SO}_2 - \text{F}$ 46,1; $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{SO}_2 - \text{F}$ 912; $\text{CF}_3 - \text{CFH} - \text{SO}_2 - \text{F}$ 923.

Из этих данных видно, что наименьшей способностью к реакциям с нуклеофильными реагентами обладают сульфогалогениды, которые не содержат атом водорода в α -положении и реакционная способность которых ограничена лишь реакциями по механизму S_N2 . В то же время наибольшей электрофильностью характеризуются ω -толуол- и α -гидротетрафторэтансульфофторида. Реакционная способность последних, несомненно, связана с наличием α -атома водорода и с возможностью промежуточного участия карб-аниона и сульфена при их превращениях.

Выявление участия карб-анионов при основном сольволизе производных α -гидротетрафторэтансульфофторидов позволило разработать новый метод получения разнообразных геминально-замещенных сульфонильных соединений. Идея метода состоит в электрофильном замещении водорода в α -гидросодержащих сульфогалогенидах в присутствии третичных аминов. Таким путем при действии хлора или сульфурилхлорида были получены α -хлоралкансульфогалогениды, в дальнейшем превращенные в сульфогалогениды, их ангидриды, эфиры, амиды и другие производные. Аналогично получены производные тетрафторэтансульфофторидов, содержащие в α -положении бром, нитрогруппу, ацильный остаток, циангруппу.

Кроме того, методом э.п.р. были зафиксированы превращения α -нитро-сульфуровиды в относительно устойчивые радикальные частицы разн-



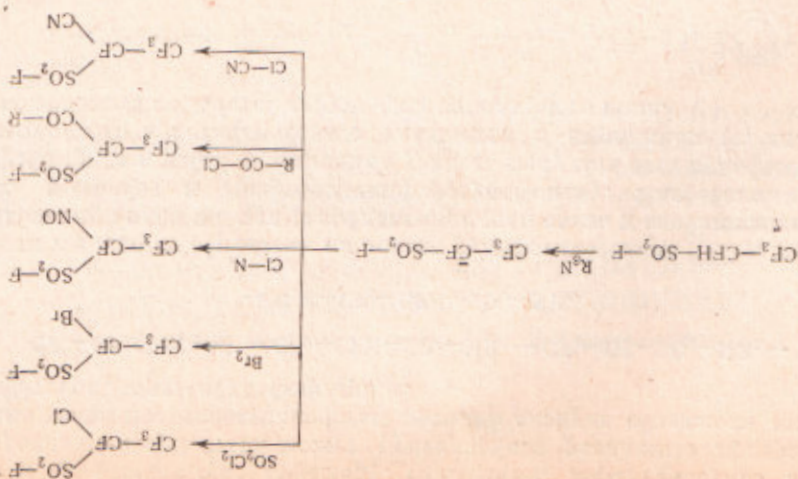
например:

формилингу и нитрозильную группы. В связи с этим α -нитросульфуровиды были выявлены в качестве радикальных соединений нового типа.

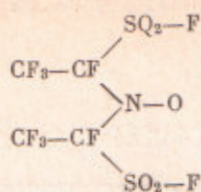
Соединение	T. кип., °C	d_{20}^{20}	n_D^{20}
$\text{CF}_3-\text{CFH}-\text{SO}_2-\text{F}$	60	1,6496	1,3020
$\text{CF}_3-\text{CF}(\text{Cl})-\text{SO}_2-\text{F}$	55	1,6267	1,3130
$\text{CF}_3-\text{CF}(\text{Br})-\text{SO}_2-\text{F}$	67	1,8448	1,3310
$\text{CF}_3-\text{CF}(\text{NO})-\text{SO}_2-\text{F}$	40	1,5835	1,2950
$\text{CF}_3-\text{CF}(\text{NO}_2)-\text{SO}_2-\text{F}$	25	1,562 (0°)	1,291 (0°)
$\text{CF}_3-\text{CF}(\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5)-\text{SO}_2-\text{F}$	95/5 мм	1,5330	1,3844
$\text{CF}_3-\text{CF}(\text{CN})-\text{SO}_2-\text{F}$	43	1,5584	1,3060

Таблица 1

Среди приведенных соединений особый интерес представляет α -нитро-аэтрафторансульфуровид, содержащий реакционноспособные суль-



ных типов, например в окись бис-(α -сульфофторидтетрафторэтил)-азота:



В качестве примеров полученных соединений в табл. 1 приведены сульфогториды, содержащие в α -положении различные заместители.

Таким образом, производные α -гидротетрафторэтансульфокислоты в условиях основного сольволиза характеризуются способностью к протонизации с образованием карбанионов, могущих претерпевать дальнейшие превращения.

Поступило
27 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. И. Рагулин, П. П. Ропало и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1754.
- ² Л. И. Рагулин, П. П. Ропало и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1560.
- ³ D. P. Craig, E. A. Magnusson, J. Chem. Soc., 1956, 4895.