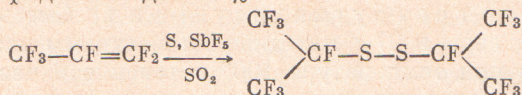


Г. Г. БЕЛЕНЬКИЙ, Ю. Л. КОПАЕВИЧ, Л. С. ГЕРМАН, академик И. Л. КНУНЯНЦ

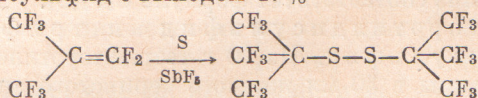
РЕАКЦИЯ ПЕРФТОРОЛЕФИНОВ С СЕРОЙ В ПРИСУТСТВИИ ПЯТИФТОРИСТОЙ СУРЬМЫ

Реакции фторолефинов с элементарной серой ранее осуществлялись либо термически (¹⁻³), либо в условиях нуклеофильного катализатора (^{4, 5}). Как показано настоящим исследованием, фторолефины легко реагируют с элементарной серой в присутствии сильного электрофильного реагента — пятифтористой сурьмы.

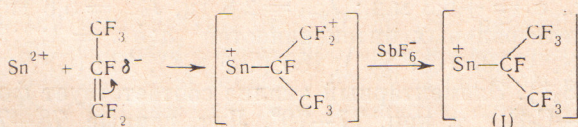
Так, перфторпропилен реагирует с серой и пятифтористой сурьмой в сернистом ангидриде при 40—50° под давлением, образуя бис-гептафтор-изопропилдисульфид с выходом 40 %



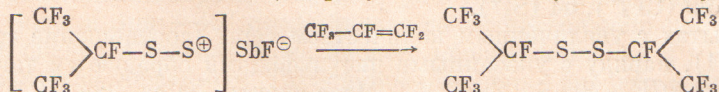
Реакцию перфторизобутилена с серой и пятифтористой сурьмой удалось осуществить под давлением при 100°. В результате образуется бис-перфтор-трет.-бутилдисульфид с выходом 47 %



Очевидно, что первичным актом реакции является атака двухзарядного катиона серы * на краткую связь фторолефина по месту наибольшей электронной плотности. Стабилизация положительного заряда на атоме углерода происходит за счет элиминирования аниона фтора из SbF_6^- .

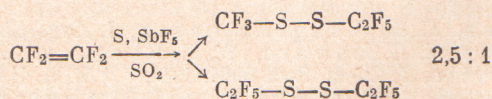


При $n = 2$ (такие частицы, по-видимому, могут образоваться из серы и пятифтористой сурьмы) катион I атакует вторую молекулу олефина и по схеме, аналогичной описанной, образует соответствующий дисульфид



В случае $n > 2$ полисульфидная цепь в катионе I может расщепляться пятифтористой сурьмой с образованием I ($n = 2$).

Сложнее осуществляется реакция с серой и пятифтористой сурьмой в случае тетрафторэтилена. При взаимодействии тетрафторэтилена с серой (соотношение серы к олефину 1,5:1) и пятифтористой сурьмой при комнатной температуре в растворе сернистого ангидрида наряду с бис-пентафторэтилдисульфидом образуется также и трифторметилпентафторэтилдисульфид



* Известно, что такие катионы $[\text{Sn}^{2+}][\text{SbF}_6]_2^-$ ($n = 4, 8, 16$) образуются при растворении элементарной серы в пятифтористой сурьме (⁶).

Увеличение количества серы приводит к появлению в реакционной смеси соответствующих трисульфидов.

Спектры я.м.р. F^{19} записаны на спектрометрах «Hitachi» H-60 и «Perkin — Elmer» R-20 с рабочей частотой 56,4 Мгц с использованием в качестве внешнего эталона трифторуксусной кислоты. Масс-спектры записаны на спектрометре CH-8 «Varian». Хроматографический анализ дисульфидов и препаративное разделение проводили на колонке, содержащей 30% SE-30 на хромосорбе.

Бис-гептафторизопропилдисульфид. Смесь 22,5 г перфторпропилена, 4,8 г тонко измельченной серы, 97 г пятифтористой сурьмы и 25 мл жидкого SO_2 нагревали при 40° в течение 6 час. при перемешивании. Получили 12 г (40% от теории) бис-гептафторизопропилдисульфида т. кип. $105-107^\circ$, спектр я.м.р. F^{19} : CF_3 (дублет) $\delta = -1,8$ м.д.; CF (мультиплет) $\delta = +86,8$ м.д., $J_{(CF_3-CF)} = 7,35$ гц; масс-спектр m/e : 402 ($C_6F_{14}S_2^+$), 233 ($C_3F_7S_2^+$), 214 ($S_3F_6S_2^+$), 132 ($C_2F_4S^+$), 113 ($C_2F_3S^+$), 100 ($C_2F_4^+$), 69 (CF_3^+), 64 (S_2^+). Лит. данные: т. кип. 149° (7). Идентичность образца заведомому подтверждена методом г.ж.х.

Бис-перфтор-трет-бутилдисульфид. Смесь 24 г перфторизобутилена, 10 г серы и 97 г пятифтористой сурьмы нагревали в качающемся автоклаве при температуре 100° в течение 6 час. Получили 14 г (47% от теории) бис-перфтор-трет-бутилдисульфида т. кип. $143-145^\circ$, спектр я.м.р. F^{19} : CF_3 (синглет), $\delta = -14,3$ м.д. Масс-спектр m/e : 502 ($C_8F_{18}S_2^+$), 283 ($C_4F_9S_2^+$), 214 ($C_3F_6S_2^+$), 113 ($C_2F_3S^+$), 69 (CF_3^+), 64 (S_2^+). Элементарный анализ соответствует формуле $C_8F_{18}S_2$.

Бис-пентафторэтилдисульфид и трифторметилпентафторэтилдисульфид. Из 20 г тетрафторэтилена, 10 г серы, 97 г пятифтористой сурьмы в 30 мл жидкого сернистого ангидрида при 20° в автоклаве в течение 6 час. получают 9 г смеси, содержащей по данным г.ж.х. 5,8 г $CF_3-S-S-C_2F_5$ и 2,2 г $C_2F_5S-S-C_2F_5$ (общий выход 25%). Методом препаративной г.ж.х. выделены чистые образцы:

$CF_3-S-S-CF_2CF_3$, т. кип. $57-59^\circ$; спектр я.м.р. F^{19} : $\delta_a = -31,5$ м.д., $\delta_b = +18,2$ м.д., $\delta_c = +6,3$ м.д.; $J_{a-b} = 2,8$ гц, $J_{b-c} = 5,6$ гц, $J_{a-c} = 0,9$ гц. Соотношение интегральных интенсивностей $a:b:c = 3:2:3$. Масс-спектр m/e : 252 ($C_3F_8S_2^+$), 233 ($C_3F_7S_2^+$), 183 ($C_2F_5S_2^+$), 133 ($CF_3S_2^+$), 199 ($C_2F_5^+$), 69 (CF_3^+), 64 (S_2^+). Элементарный анализ соответствует формуле $C_3F_8S_2$.

$C_2F_5-S-S-C_2F_5$, т. кип. $77-79^\circ$. Лит. данные $78-79^\circ$ (8); спектр я.м.р. F^{19} : CF_3 (уширенный синглет) $\delta = +6,5$ м.д., CF_2 (уширенный синглет) $\delta = +18,2$ м.д. Соотношение интегральных интенсивностей 3:2. Масс-спектр m/e : 302 ($C_4F_{10}S_2^+$), 283 ($C_4F_9S_2^+$), 183 ($C_2F_5S_2^+$), 119 ($C_2F_5^+$), 69 (CF_3^+), 64 (S_2^+).

В опытах с увеличенным количеством серы (соотношение серы к olefinу 3:1), наряду с указанными дисульфидами образуются также и трисульфиды: $CF_3-S-S-S-C_2F_5$. Масс-спектр m/e : 284 ($C_3F_8S_3^+$), 215 ($C_2F_5S_3^+$), 183 ($C_2F_5S_2^+$), 165 ($CF_3S_3^+$), 119 ($C_2F_5^+$), 69 (CF_3^+), 64 (S_2^+); $C_2F_5-S-S-C_2F_5$; масс-спектр m/e : 344 ($C_4F_{10}S_3^+$), 215 ($C_2F_5S_3^+$), 183 ($C_2F_5S_2^+$), 119 ($C_2F_5^+$), 69 (CF_3^+), 64 (S_2^+).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. G. Krespan, C. M. Langsammerer, J. Org. Chem., 27, 3915 (1962).
² W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey, J. Org. Chem., 30, 1375 (1965). ³ K. V. Martin, J. Chem. Soc., 1964, 1944. ⁴ Б. Л. Дяткин, С. Р. Стерлини и др., 183, 598 (1968). ⁵ C. G. Krespan, D. C. England, J. Org. Chem., 33, 1850 (1968). ⁶ J. Barr, R. J. Gillespie, P. K. Ummat, Chem Commun, № 5, 264 (1970). ⁷ R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave, J. Savory, J. Chem. Soc., 1962, 1993. ⁸ W. J. Middleton, U. S. pat., 3 069 395, 1962.