



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **105354** (13) **C2**
(51) МПК (2014.01)
C07C 381/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2009 10470	(72) Винахідник(и):	Умемото Теруо (JP/US)
(22) Дата подання заявки:	21.03.2008	(73) Власник(и):	ЮБІ ІНДАСТРІЗ, ЛТД., Seavans North Bldg., 1-2-1 Shibaura, Minato-Ku, Tokyo 105-8449, Japan (JP)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	12.05.2014	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	60/896,669	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	Ou et al.: "Oxidative Addition and isomerization reactions. The Synthesis of cis- and trans- ArSF4Cl and cis- and trans- PhTeF4Cl" CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 75, 1997, pages 1878-1884 US 20040249209 A1, 09.12.2004 US 5741935 A, 21.04.1998
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	23.03.2007		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	US		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.11.2009, Бюл.№ 22		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	12.05.2014, Бюл.№ 9		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/US2008/057849, 21.03.2008		

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПЕНТАФТОРИДІВ АРИЛСІРКИ

(57) Реферат:

Описано нові способи приготування пентафторидів арилсірки. Способи включають взаємодію принаймні однієї сполуки арилсірки з галогеном і сіллю фтору з одержанням галотетрафториду арилсірки. Галотетрафторид арилсірки вводять у реакцію із джерелом фториду з одержанням цільового пентафториду арилсірки.

UA 105354 C2

Галузь техніки

[0001] Винахід стосується методів і композицій, придатних для приготування пентафторидів арилсірки.

Передумови створення винаходу

5 [0002] Сполуки пентафториду арилсірки застосовуються для введення однієї або декількох груп пентафториду сірки в молекули різних комерційних органічних речовин. Зокрема, пентафториди арилсірки були описані як придатні сполуки (як продукт або проміжна сполука) для розробки рідких кристалів, біологічно активних хімікатів, таких як фунгіциди, гербіциди та інсектициди, і інших подібних речовин [див. Fluorine-containing Synthons (ACS Symposium Series 911), під ред. V. A. Soloshonok, American Chemical Society (2005), сс. 108-113]. Однак, як

10 зазначено в даному документі, звичайні синтетичні методики одержання пентафторидів арилсірки не виправдали себе на практиці й являють проблему в рамках рівня техніки.

[0003] Звичайно, пентафториди арилсірки синтезують, використовуючи один з наступних синтетичних методів: (1) фторування діарилдисульфідів або трифториди арилсірки за допомогою AgF_2 [див. J. Am. Chem. Soc., т. 84 (1962), сс. 3064-3072, і J. Fluorine Chem. т. 112 (2001), сс. 287-295]; (2) фторування ди(нітрофеніл)дисульфідів, нітробензолтіолів або трифторидів нітрофенілсірки за допомогою молекулярного фтору (F_2) [див. Tetrahedron, т. 56 (2000), сс. 3399-3408; Eur. J. Org. Chem., т. 2005, сс. 3095-3100; і патент США 5,741,935]; (3) фторування діарилдисульфідів або аргентіолів за допомогою F_2 , CF_3OF або $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ за присутності або відсутності джерела фториду (див. публікацію патенту США № 2004/0249209 A1); (4) фторування діарилдисульфідів за допомогою XeF_2 [див. J. Fluorine Chem., т. 101 (2000), сс. 279-283]; (5) реакція 1,4-біс(ацетокси)-2-циклогексену з SF_5Br з наступними реакціями дегідробромовання або гідролізу й, потім, ароматизації [див. J. Fluorine Chem., т. 125 (2004), сс. 549-552]; (6) реакція 4,5-дихлор-1-циклогексену з SF_5Cl з наступним дегідрохлоруванням [див. Organic Letters, т. 6 (2004), сс. 2417-2419 і PCT WO 2004/011422 A1]; і (7) реакція SF_5Cl з ацетиленом, з наступним бромованням, дегідробромованням, і відновленням цинком з одержанням пентафторсульфанілацетилену, який потім вводиться у реакцію з бутадієном, з наступною реакцією ароматизації при дуже високій температурі [див. J. Org. Chem., т. 29 (1964), сс. 3567-3570].

30 [0004] Кожний зі згаданих раніше синтетичних методів має один або декілька недоліків, які роблять зазначені методи або непрактичними (час або вихід), надмірно дорогими і/або надмірно небезпечними для здійснення. Наприклад, синтетичні методи (1) і (4) забезпечують низькі виходи й вимагають дорогих реагентів, наприклад, AgF_2 і XeF_2 . Методи (2) і (3) вимагають використання F_2 , CF_3OF , або $\text{CF}_2(\text{OF})_2$, кожний з яких є токсичним, вибухонебезпечним і їдким, а продукти з використанням цих методів, виходять із відносно низьким виходом. Відзначимо, що оперування із цими газами є дорогим з погляду їх виробництва, зберігання та використання. Крім того, синтетичні методи, які вимагають використання F_2 , CF_3OF і/або $\text{CF}_2(\text{OF})_2$, обмежені одержанням деактивованих пентафторидів арилсірки, таких як пентафториди нітрофенілсірки, через їх надзвичайну реакційну здатність, що приводить до побічних реакцій, таких як фторування ароматичних кілець, у випадку, якщо останні не є деактивованими. Методи (5) і (6) також вимагають дорогих реагентів, наприклад, SF_5Cl або SF_5Br , і мають вузьку застосовність, тому що вихідні похідні циклогексену обмежені. На закінчення, спосіб (7) вимагає дорогого реагенту SF_5Cl і включає велику кількість реакційних стадій, які приводять до пентафториду арилсірки (значні витрати часу та низький вихід). Внаслідок цього, проблеми з методами одержання пентафторидів арилсірки приводили до труднощів при приготуванні речовини безпечним, економічним і оперативним чином.

45 [0005] Хлортетрафторид фенілсірки, хлортетрафторид п-метилфенілсірки, і хлортетрафторид п-нітрофенілсірки були виявлені при реакції дифенілдисульфиду, біс(п-метилфеніл)дисульфиду, і біс(п-нітрофеніл)дисульфиду, відповідно, з XeF_2 за присутності хлориду тетраетиламонію (див. Can. J. Chem., т. 75, сс. 1878-1884). Хімічну будову хлортетрафторидних сполук встановлювали за допомогою аналізу даних ЯМР реакційної суміші, але ці сполуки не виділяли. Внаслідок цього, фізичні властивості хлортетрафторидів невідомі. Цей метод синтезу з використанням XeF_2 був промислово непрактичним, тому що XeF_2 є надмірно дорогим для великомасштабного виробництва.

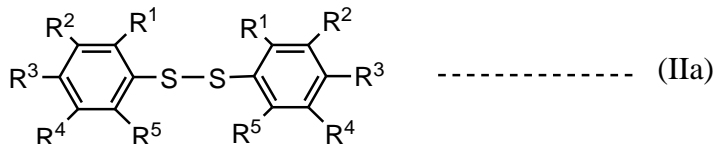
50 [0006] Даний винахід спрямований на подолання однієї або декількох проблем, розглянутих вище.

Стислий виклад суті винаходу

[0007] Даний винахід забезпечує нові способи одержання пентафториду арилсірки, зображуваного формулою (I):

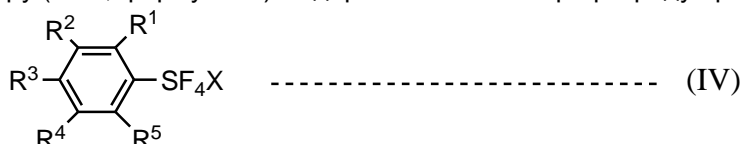


Варіанти здійснення винаходу включають взаємодію, принаймні, однієї сполуки арилсірки, яка має формулу (IIa) або (IIb),



5

з галогеном, вибраним із групи, яка включає хлор, бром, йод і міжгалоїдні сполуки, і сіллю фтору (M^+F^- , формула III) з одержанням галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV):

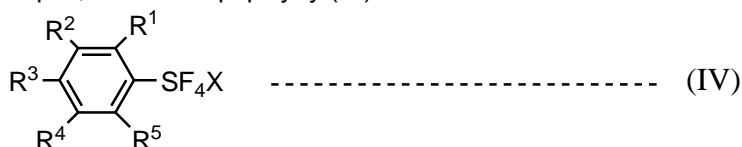


10

Галотетрафторид арилсірки (формула IV) вводять у реакцію із джерелом фториду з одержанням пентафториду арилсірки (формула I).

[0008] Варіанти здійснення даного винаходу також забезпечують способи одержання пентафториду арилсірки (формула I) шляхом взаємодії, принаймні, однієї сполуки арилсірки, яка має формулу (IIa) або (IIb), з галогеном, вибраним із групи, яка включає хлор, бром, йод і міжгалоїдні сполуки, і сіллю фтору (M^+F^- , формула III) з одержанням галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV):

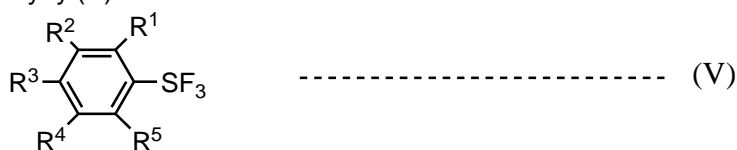
15



Галотетрафторид арилсірки (формула IV) вводять у реакцію із джерелом фториду за присутності галогену, вибраного із групи, яка включає хлор, бром, йод і міжгалоїдні сполуки, з одержанням пентафториду арилсірки (формула I).

20

[0009] Варіанти здійснення даного винаходу також забезпечують способи одержання пентафторидів арилсірки (формула I) шляхом взаємодії трифториду арилсірки, який має формулу (V):



25

з галогеном, вибраним із групи, яка включає хлор, бром, йод і міжгалоїдні сполуки, і сіллю фтору (формула III) з одержанням галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV):



Галотетрафторид арилсірки (формула IV) вводять у реакцію із джерелом фториду з одержанням пентафториду арилсірки (формула I).

30

[0010] Варіанти здійснення даного винаходу також забезпечують способи одержання пентафторидів арилсірки (формула I) шляхом взаємодії трифториду арилсірки, який має формулу (V):



з галогеном, вибраним із групи, яка включає хлор, бром, йод і міжгалоїдні сполуки, і сіллю фтору (формула III) з одержанням галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV).

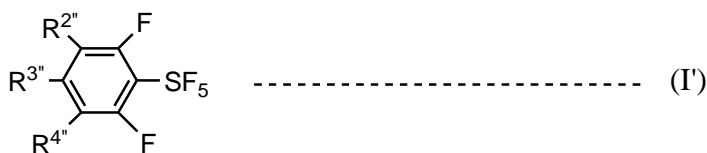
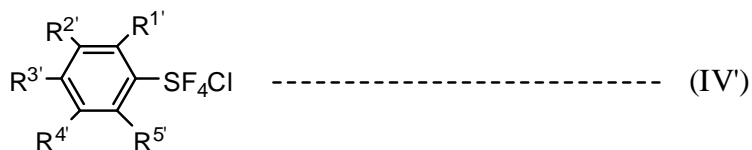
[0011] Галотетрафторид арилсірки (формула IV) вводять у реакцію із джерелом фториду за присутності галогену, вибраного із групи, яка включає хлор, бром, йод і міжгалоїдні сполуки, з одержанням пентафториду арилсірки (формула I).

[0012] Варіанти здійснення даного винаходу додатково забезпечують способи одержання галотетрафториду арилсірки (формула IV) шляхом взаємодії, принаймні, однієї сполуки арилсірки, яка має формулу (IIa) або (IIb), з галогеном, вибраним із групи, яка включає хлор, бром, йод і міжгалоїдні сполуки, і сіллю фтору, яка має формулу (III), з одержанням галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV).

[0013] Варіанти здійснення даного винаходу забезпечують способи одержання пентафториду арилсірки (формула I) шляхом взаємодії галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV) із джерелом фториду. У деяких варіантах, джерело фториду має температуру кипіння приблизно 0°C або вище при тиску 1 атм.

[0014] На закінчення, варіанти здійснення даного винаходу забезпечують способи одержання пентафториду арилсірки (формула I) шляхом взаємодії галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV), із джерелом фториду за присутності галогену, вибраного із групи, яка включає хлор, бром, йод і міжгалоїдні сполуки, з одержанням пентафториду арилсірки.

[0015] Крім того, даний винахід забезпечує новий хлортетрафторид арилсірки, зображуваний формулою (IV'), і фторований пентафторид арилсірки, зображуваний формулою (I'):



[0016] Ці й різні інші відмітні ознаки, а також переваги, які характеризують варіанти здійснення винаходу, будуть видні при читанні нижченаведеного докладного опису й огляду прикладеної формули винаходу.

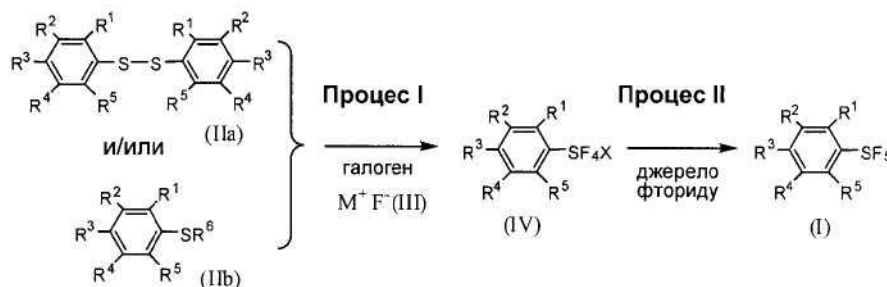
Докладний опис винаходу

[0017] Варіанти здійснення даного винаходу забезпечують промислово придатні способи одержання пентафторидів арилсірки, зображуваних формулою (I). Приготовлені пентафториди арилсірки можуть бути використані, серед іншого, для введення однієї або декількох груп пентафториду сірки (SF₅) у різні цільові органічні сполуки. На відміну від методів, запропонованих раніше в даній галузі техніки, у способі відповідно до винаходу для приготування сполук пентафториду арилсірки з помірними - високими виходами використовують реагенти з низькою вартістю. Більш того, методи відповідно до винаходу забезпечують більший ступінь загальної безпеки в порівнянні з більшістю методик відомого рівня техніки (наприклад, з використанням газоподібного F₂).

[0018] Відмінність даного винаходу полягає в тому, що запропоновані способи, у порівнянні з іншими загальноприйнятими методами, виконують із більш низькими витратами. Наприклад, реагенти для виконання реакцій на основі Хе є надмірно дорогими, тоді як у даному винаході використовують речовини з низькою вартістю: галогени, такі як Cl₂, Br₂ і I₂.

[0019] Варіанти здійснення винаходу охоплюють способи, які включають (див., наприклад Схема 1, Процеси I і II) взаємодію, принаймні, однієї сполуки арилсірки, яка має формулу (IIa) або формулу (IIb), з галогеном, вибраним із групи, яка складається із хлору, броду, йоду й міжгалоїдних сполук, і сіллю фтору, яка має формулу (III), з одержанням галотетрафториду арилсірки, зображуваного формулою (IV). Галотетрафторид арилсірки потім вводять у

взаємодію із джерелом фториду з одержанням пентафториду арилсірки, який має формулу (I).
Схема 1: (Процеси I і II)



5

[0020] Що стосується формул (I), (IIa), (IIb), (III) і (IV): замісники R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 кожний незалежно означають атом водню; атом галогену, тобто атом фтору, атом хлору, атом броду або атом йоду; заміщену або незаміщену алкільну групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, переважно від 1 до 10 атомів вуглецю; заміщену або незаміщену арильну групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, переважно від 6 до 15 атомів вуглецю; нітро групу; ціано групу; заміщену або незаміщену алкансульфонільну групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, переважно від 1 до 10 атомів вуглецю; заміщену або незаміщену аренсульфонільну групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, переважно від 6 до 15 атомів вуглецю; заміщену або незаміщену алкокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, переважно від 1 до 10 атомів вуглецю; заміщену або незаміщену арилокси групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, переважно від 6 до 15 атомів вуглецю; заміщену або незаміщену ацилокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, переважно від 1 до 10 атомів вуглецю; заміщену або незаміщену алкансульфонілокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, переважно від 1 до 10 атомів вуглецю; заміщену або незаміщену аренсульфонілокси групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, переважно від 6 до 15 атомів вуглецю; заміщену або незаміщену алкоксикарбонільну групу, яка має від 2 до 18 атомів вуглецю, переважно від 2 до 10 атомів вуглецю; заміщену або незаміщену арилоксикарбонільну групу, яка має від 7 до 30 атомів вуглецю, переважно від 7 до 15 атомів вуглецю; заміщену карбамоїльну групу, яка має від 2 до 18 атомів вуглецю, переважно від 2 до 10 атомів вуглецю; заміщену аміногрупу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, переважно від 1 до 10 атомів вуглецю; і групу SF_5 ; і R^6 означає атом водню, силільну групу, атом металу, залишок амонію, залишок фосфонію або атом галогену.

[0021] Що стосується M, M означає атом металу, залишок амонію або залишок фосфонію, і що стосується X, X означає атом хлору, атом броду або атом йоду.

[0022] Використаний тут термін "алкіл" означає лінійний, розгалужений або циклічний алкіл. Алкільна частина алкансульфонілу, алкокси, алкансульфонілокси або алкоксикарбонільної групи, як використано тут, також означає лінійну, розгалужену або циклічну алкільну частину. Використаний тут термін "заміщений алкіл" означає алкільний залишок, який має один або декілька замісників, таких як атом галогену, заміщена або незаміщена арильна група, і будь-яка інша група з або без гетероатома(ів), таких як атом(и) кисню, атом(и) азоту і/або атом(и) сірки, який не обмежує реакції даного винаходу.

[0023] Використаний тут термін "заміщений арил" означає арильний залишок, який має один або декілька замісників, таких як атом галогену, заміщена або незаміщена алкільна група, і будь-яка інша група з або без гетероатома(ів), таких як атом(и) кисню, атом(и) азоту і/або атом(и) сірки, який не обмежує реакції даного винаходу.

[0024] Використаний тут термін "заміщений алкансульфоніл" означає алкансульфонільний залишок, який має один або декілька замісників, таких як атом галогену, заміщена або незаміщена арильна група, і будь-яка інша група з або без гетероатома(ів), таких як атом(и) кисню, атом(и) азоту і/або атом(и) сірки, який не обмежує реакції даного винаходу.

[0025] Використаний тут термін "заміщений аренсульфоніл" означає аренсульфонільний залишок, який має один або декілька замісників, таких як атом галогену, заміщена або незаміщена алкільна група, і будь-яка інша група з або без гетероатома(ів), таких як атом(и) кисню, атом(и) азоту і/або атом(и) сірки, який не обмежує реакції даного винаходу.

[0026] Використаний тут термін "заміщений алкокси" означає алкокси залишок, який має один або декілька замісників, таких як атом галогену, заміщена або незаміщена арильна група, і будь-яка інша група з або без гетероатома(ів), таких як атом(и) кисню, атом(и) азоту і/або атом(и) сірки, який не обмежує реакції даного винаходу.

[0027] Використаний тут термін "заміщений арилокси" означає арилокси залишок, який має один або декілька замісників, таких як атом галогену, заміщена або незаміщена алкільна група, і будь-яка інша група з або без гетероатома(ів), таких як атом(и) кисню, атом(и) азоту і/або атом(и) сірки, який не обмежує реакції даного винаходу.

5 [0028] Використаний тут термін "заміщений ацилокси" означає ацилокси залишок, який має один або декілька замісників, таких як атом галогену, заміщена або незаміщена алкільна група, заміщена або незаміщена арильна група, і будь-яка інша група з або без гетероатома(ів), таких як атом(и) кисню, атом(и) азоту і/або атом(и) сірки, який не обмежує реакції даного винаходу.

10 [0029] Використаний тут термін "заміщений алкансульфонілокси" означає алкансульфонілокси залишок, який має один або декілька замісників, таких як атом галогену, заміщена або незаміщена арильна група, і будь-яка інша група з або без гетероатома(ів), таких як атом(и) кисню, атом(и) азоту і/або атом(и) сірки, який не обмежує реакції даного винаходу.

15 [0030] Використаний тут термін "заміщений аренсульфонілокси" означає аренсульфонілокси залишок, який має один або декілька замісників, таких як атом галогену, заміщена або незаміщена алкільна група, і будь-яка інша група з або без гетероатома(ів), таких як атом(и) кисню, атом(и) азоту і/або атом(и) сірки, який не обмежує реакції даного винаходу.

20 [0031] Використаний тут термін "заміщений алкоксикарбоніл" означає алкоксикарбонільний залишок, який має один або декілька замісників, таких як атом галогену, заміщена або незаміщена арильна група, і будь-яка інша група з або без гетероатома(ів), таких як атом(и) кисню, атом(и) азоту і/або атом(и) сірки, який не обмежує реакції даного винаходу.

[0032] Використаний тут термін "заміщений арилоксикарбоніл" означає арилоксикарбонільний залишок, який має один або декілька замісників, таких як атом галогену, заміщена або незаміщена алкільна група, і будь-яка інша група з або без гетероатома(ів), таких як атом(и) кисню, атом(и) азоту і/або атом(и) сірки, який не обмежує реакції даного винаходу.

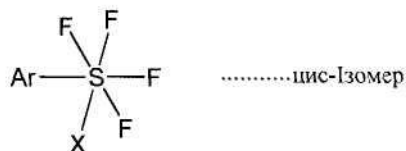
25 [0033] Використаний тут термін "заміщений карбамоїл" означає карбамоїльний залишок, який має один або декілька замісників, таких як заміщена або незаміщена алкільна група, заміщена або незаміщена арильна група, і будь-яка інша група з або без гетероатома(ів), таких як атом(и) кисню, атом(и) азоту і/або атом(и) сірки, який не обмежує реакції даного винаходу.

30 [0034] Використаний тут термін "заміщений аміно" означає аміно залишок, який має один або декілька замісників, таких як заміщена або незаміщена ацильна група, заміщена або незаміщена алкансульфонільна група, заміщена або незаміщена аренсульфонільна група, і будь-яка інша група з або без гетероатома(ів), таких як атом(и) кисню, атом(и) азоту і/або атом(и) сірки, який не обмежує реакції даного винаходу.

35 [0035] Серед замісників, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 , описаних вище, атом водню, атом галогену, заміщена або незаміщена алкільна група, заміщена або незаміщена арильна група, нітро група, ціано група, заміщена або незаміщена алкансульфонільна група, заміщена або незаміщена аренсульфонільна група, заміщена або незаміщена алкокси група, заміщена або незаміщена арилоксигрупа, заміщена або незаміщена ацилоксигрупа, і заміщена або незаміщена алкоксикарбонільна група є кращими, а атом водню, атом галогену, заміщена або незаміщена алкільна група, заміщена або незаміщена арильна група, і нітро група є більш кращими з погляду доступності вихідних речовин.

40 [0036] Слід помітити, що відповідно до номенклатури каталогу Chemical Abstract, і відповідно до даного розкриття, наприклад, $C_6H_5-SF_5$ називають пентафторфенілсіркою; $p-Cl-C_6H_4-SF_5$ називають (4-хлорфеніл)пентафторсіркою; і $p-CH_3-C_6H_4-SF_5$ називають (4-метилфеніл)пентафторсіркою. $C_6H_5-SF_4Cl$ називають хлортетрафторфенілсіркою; $p-CH_3-C_6H_4-SF_4Cl$ називають (4-метилфеніл)хлортетрафторсіркою; і $p-NO_2-C_6H_4-SF_4Cl$ називають (4-нітрофеніл)хлортетрафторсіркою.

50 [0037] Сполуки галотетрафториду арилсірки формули (IV) включають ізомери, такі як транс-ізомери і цис-ізомери, показані нижче; галотетрафторид арилсірки зображують формулою $ArSF_4X$:



[0038] Таблиця 1 забезпечує назви структур і формули, згадані при розгляді Схем 1, 3~10 і Прикладів 1~34:

[0039] Таблиця 1: Формули (I~V)

5

Назва	Структура/Номер формули
Пентафторид арилсірки	<p>----- (I)</p>
Сполука арилсірки	<p>----- (IIa)</p>
Сполука арилсірки	<p>----- (IIb)</p>
Сіль фтору	<p>----- (III)</p>
Галотетрафторид арилсірки	<p>----- (IV)</p>
Трифторид арилсірки	<p>----- (V)</p>

Процес I (Схема 1)

10 [0040] Процес I включає взаємодію, принаймні, однієї сполуки арилсірки, яка має формулу (IIa) або (IIb), з галогеном, вибраним із групи, яка включає хлор, бром, йод і міжгалогідні сполуки, і сіллю фтору (M^+F^- , формула III) з одержанням галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV).

15 [0041] Замісник(и), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 продуктів, зображуваних формулою (IV), можуть бути відмінними від замісника(ів), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 вихідних речовин, зображуваних формулами (IIa) і/або (IIb). Таким чином, варіанти здійснення даного винаходу включають перетворення R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 на інші R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 , яке може мати місце під час здійснення реакції відповідно до даного винаходу, або в даних реакційних умовах до перетворення фрагмента -S-S- або -S- залишку на групу(и) $-SF_4X$.

20 [0042] Ілюстративні сполуки арилсірки відповідно до винаходу, зображувані формулою (IIa), включають, але не обмежуються перерахованим: дифенілдисульфід, кожний ізомер біс(фторфеніл)дисульфиду, кожний ізомер біс(дифторфеніл)дисульфиду, кожний ізомер біс(трифторфеніл)дисульфиду, кожний ізомер біс(тетрафторфеніл)дисульфиду, біс(пентафторфеніл)дисульфід, кожний ізомер біс(хлорфеніл)дисульфиду, кожний ізомер

[illegible]

кожний ізомер біс[(N-ацетил-N-бензиламіно)феніл]дисульфід, кожний ізомер біс[(N-бензоїл-N-метиламіно)феніл]дисульфід, кожний ізомер біс[(N-метансульфоніл-N-метиламіно)феніл]дисульфід, кожний ізомер біс[(N-толуолсульфоніл-N-метиламіно)феніл]дисульфід, кожний ізомер біс[(N-толуолсульфоніл-N-бензиламіно)феніл]дисульфід, і кожний ізомер біс[(пентафторсульфаніл)феніл]дисульфід. Кожна зі згаданих вище сполук формули (IIa) є доступною для придбання (див., наприклад Sigma, Acros, TCI, Lancaster, Alfa Aesar і т.д.), або може бути приготовлена відповідно до зрозумілих принципів синтетичної хімії.

[0043] Ілюстративні сполуки арилсірки відповідно до винаходу, зображувані формулою (IIb), включають, але не обмежуються перерахованим: бензолтіол, кожний ізомер фторбензолтіолу (о-, м-, і п-фторбензолтіол), кожний ізомер хлорбензолтіолу, кожний ізомер бромбензолтіолу, кожний ізомер йодбензолтіолу, кожний ізомер дифторбензолтіолу, кожний ізомер трифторбензолтіолу, кожний ізомер тетрафторбензолтіолу, пентафторбензолтіол, кожний ізомер дихлорбензолтіолу, кожний ізомер хлорфторбензолтіолу, кожний ізомер метилбензолтіолу, кожний ізомер (трифторметил)бензолтіолу, кожний ізомер диметилбензолтіолу, кожний ізомер біс(трифторметил)бензолтіолу, кожний ізомер метил(трифторметил)бензолтіолу, кожний ізомер триметилбензолтіолу, кожний ізомер тетраметилбензолтіолу, пентаметилбензолтіол, кожний ізомер етилбензолтіолу, кожний ізомер (2,2,2-трифторетил)бензолтіолу, кожний ізомер (перфторетил)бензолтіолу, кожний ізомер діетилбензолтіолу, кожний ізомер етилметилбензолтіолу, кожний ізомер пропілбензолтіолу, кожний ізомер ізопропілбензолтіолу, кожний ізомер бутилбензолтіолу, кожний ізомер втор-бутилбензолтіолу, кожний ізомер ізобутилбензолтіолу, кожний ізомер трет-бутилбензолтіолу, кожний ізомер нітробензолтіолу, кожний ізомер динітробензолтіолу, кожний ізомер ціанобензолтіолу, кожний ізомер фенілбензолтіолу, кожний ізомер толілбензолтіолу, кожний ізомер (хлорфеніл)бензолтіолу, кожний ізомер (бромфеніл)бензолтіолу, кожний ізомер (нітрофеніл)бензолтіолу, кожний ізомер (метансульфоніл)бензолтіолу, кожний ізомер (трифторметансульфоніл)бензолтіолу, кожний ізомер (бензолсульфоніл)бензолтіолу, кожний ізомер (толуолсульфоніл)бензолтіолу, кожний ізомер (метоксикарбоніл)бензолтіолу, кожний ізомер (етоксикарбоніл)бензолтіолу, кожний ізомер (феноксикарбоніл)бензолтіолу, кожний ізомер (N, N-диметилкарбамоїл)бензолтіолу, кожний ізомер (N, N-діетилкарбамоїл)бензолтіолу, кожний ізомер (N, N-дифенілкарбамоїл)бензолтіолу, кожний ізомер (N-ацетил-N-метиламіно)бензолтіолу, кожний ізомер (N-ацетил-N-бензиламіно)бензолтіолу, кожний ізомер (N-бензоїл-N-метиламіно)бензолтіолу, кожний ізомер (N-метансульфоніл-N-метиламіно)бензолтіолу, кожний ізомер (N-толуолсульфоніл-N-метиламіно)бензолтіолу, кожний ізомер (N-толуолсульфоніл-N-бензиламіно)бензолтіолу, і кожний ізомер (пентафторсульфаніл)бензолтіолу; літієві, натрієві й калієві солі сполук бензолтіолу, наведених тут як приклади; амонієві, діетиламонієві, триетиламонієві, триметиламонієві, тетраметиламонієві, тетраетиламонієві, тетрапропіламонієві й тетрабутиламонієві солі сполук бензолтіолу, наведених тут як приклади; тетраметилфосфонієві, тетраетилфосфонієві, тетрапропілфосфонієві, тетрабутилфосфонієві й тетрафенілфосфонієві солі сполук бензолтіолу, наведених тут як приклади; і S-триметилсилільна, S-триетилсилільна, S-трипропілсилільна, S-диметил-трет-бутилсилільна й S-диметилфенілсилільна похідна сполук бензолтіолу, наведених тут як приклади. Прикладами сполук арилсірки формули (IIb), де R⁶ означає атом галогену, є бензолсульфенілхлорид, кожний ізомер нітробензолсульфенілхлориду, кожний ізомер динітробензолсульфенілхлориду й інші подібні сполуки. Кожна зі згаданих вище сполук формули (IIb) є доступною для придбання (див., наприклад Sigma, Acros, TCI, Lancaster, Alfa Aesar і т.д.), або може бути приготовлена відповідно до зрозумілих принципів синтетичної хімії.

[0044] Типові галогени, придатні для використання в даному винаході, включають хлор (Cl₂), бром (Br₂), йод (I₂) і міжгалогідні сполуки, такі як ClF, BrF, ClBr, ClI, ClI₃ і BrI. Серед них, через його низьку вартість, кращим є хлор (Cl₂).

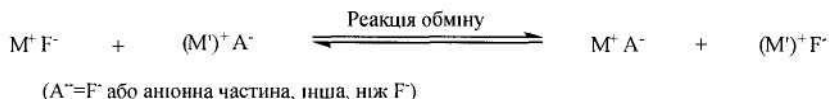
[0045] Солями фтору, які мають формулу (III), є ті солі, наприклад, фториди металів, фториди амонію й фториди фосфонію, які легко доступні. Прикладами придатних фторидів металів є фториди лужних металів, такі як фторид літію, фторид натрію, фторид калію (включаючи висушений розпиленням фторид калію), фторид рубідію й фторид цезію. Прикладами придатних фторидів амонію є фторид тетраметиламонію, фторид тетраетиламонію, фторид тетрапропіламонію, фторид тетрабутиламонію, фторид бензилтриметиламонію, фторид бензилтриетиламонію й т.д. Прикладами придатних фторидів фосфонію є фторид тетраметилфосфонію, фторид тетраетилфосфонію, фторид

тетрапропілфосфонію, фторид тетрабутилфосфонію, фторид тетрафенілфосфонію, фторид тетратолілфосфонію і т.д. Фториди лужних металів, такі як фторид калію й фторид цезію, є кращими з погляду доступності й здатності приводити до високого виходу продуктів, а фторид калію є найбільш кращим з погляду вартості.

5 [0046] Як сіль фтору (формула III) може бути використана суміш фториду металу й фториду амонію або фосфонію, суміш фториду амонію й фториду фосфонію, і суміш фториду металу, фториду амонію й фториду фосфонію.

[0047] Як сіль фтору (формула III), також може бути використана суміш фториду металу і солі амонію, яка має аніонну частину іншу, ніж F^- ; суміш солі металу, яка має аніонну частину іншу, ніж F^- , і фториду амонію; суміш фториду металу й солі фосфонію, яка має аніонну частину іншу, ніж F^- ; суміш солі металу, яка має аніонну частину іншу, ніж F^- , і фториду фосфонію; суміш фториду амонію й солі фосфонію, яка має аніонну частину іншу, ніж F^- ; і суміш солі амонію, яка має аніонну частину іншу, ніж F^- , і фториду фосфонію. Більш того, може бути використана суміш фториду металу, фториду амонію й солі фосфонію, яка має аніонну частину іншу, ніж F^- ; суміш фториду металу, солі амонію, яка має аніонну частину іншу, ніж F^- , і фториду фосфонію; суміш солі металу, яка має аніонну частину іншу, ніж F^- , фториду амонію й фториду фосфонію; суміш фториду металу, солі амонію, яка має аніонну частину іншу, ніж F^- , і солі фосфонію, яка має аніонну частину іншу, ніж F^- ; і т.д. Ці солі можуть вступати у взаємну реакцію обміну аніонних частин між і серед цих солей (наприклад, див. Схему 2).

20 Схема 2: Взаємна аніонна реакція обміну між солями



[0048] Комбінація цих солей може прискорювати реакції в Процесі I, тому що реакція може залежати від розчинності солі фтору у використовуваному розчиннику. По суті, висока концентрація фторид-аніонів (F^-) буде збільшувати кількість доступних фторид-аніонів під час реакції. Отже, можна підбирати придатну комбінацію цих солей, для того щоб підвищити ефективну концентрацію F^- . Кількість (використовувана замість кількості фториду металу, фториду амонію і/або фториду фосфонію) солі металу, амонію й фосфонію, яка має аніонну частину іншу, ніж F^- , може бути вибрана в діапазоні від каталітичних кількостей до будь-яких кількостей, які не порушують реакцій або не знижують виходів продуктів. Аніонна частина інша, ніж F^- , може бути вибрана з будь-яких аніонів, які не обмежують реакцій або не знижують виходів продуктів. Приклади аніонних частин, інших, ніж F^- , включають, але не обмежуються перерахованими, Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , SO_4^{2-} , $^-\text{OCOCH}_3$, $^-\text{OCOCF}_3$, $^-\text{OSO}_2\text{CH}_3$, $^-\text{OSO}_2\text{CF}_3$, $^-\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$, $^-\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $^-\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, $^-\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ і т.д. Серед них, аніонні частини (інші, ніж F^-), які не мають кисневого аніону(ів) є кращими, а Cl^- , BF_4^- і PF_6^- є більш кращими внаслідок забезпечення високих виходів реакцій. Крім того, через низьку вартість, найбільш кращим аніоном є Cl^- .

[0049] З погляду ефективності та виходів реакцій, Процес I переважно проводять за присутності одного або декількох розчинників. Розчинником переважно є інертний, полярний, апротонний розчинник. Кращі розчинники по суті не будуть реагувати з вихідними речовинами й реагентами, проміжними сполуками й кінцевими продуктами. Придатні розчинники включають, але не обмежуються перерахованими, нітрили, прості ефіри, нітросполуки і т.д., і їх суміші. Ілюстративними нітрилами є ацетонітрил, пропіонітрил, бензонітрил і т.д. Ілюстративними простими ефірами є тетрагідрофуран, діетиловий ефір, дипропіловий ефір, дибутиловий ефір, трет-бутилметиловий ефір, діоксан, глім, диглім, триглім і т.д. Ілюстративними нітросполуками є нітрометан, нітроетан, нітропропан, нітробензол і т.д. Ацетонітрил є кращим розчинником для використання в Процесі I з погляду забезпечення більш високих виходів продуктів.

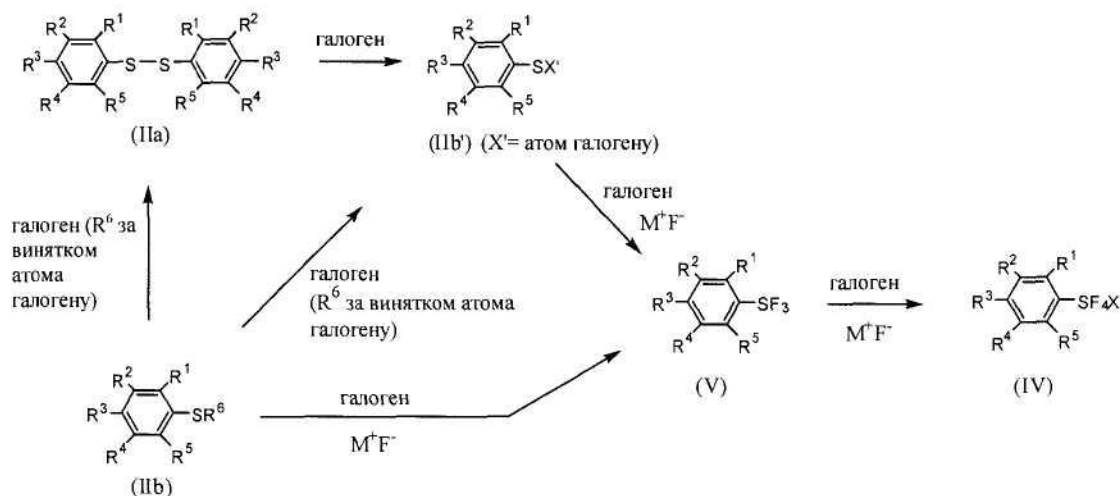
[0050] Для того щоб у Процесі I одержати продукт із гарними виходами, температура реакції може бути вибрана в діапазоні приблизно $-60^\circ\text{C} \sim +70^\circ\text{C}$. Більш краще, температура реакції може бути вибрана в діапазоні приблизно $-40^\circ\text{C} \sim +50^\circ\text{C}$. Більш того, переважно, температура реакції може бути вибрана в діапазоні приблизно $-20^\circ\text{C} \sim +40^\circ\text{C}$.

[0051] Реакційні умови Процесу I оптимізують для одержання економічно гарних виходів продукту. В одному ілюстративному варіанті здійснення винаходу, з приблизно 1 моль сполуки арилсірки (формула IIa) поєднують від приблизно 5 моль до приблизно 20 моль галогену з одержанням гарного виходу галотетрафторидів арилсірки (формула IV). В іншому варіанті здійснення винаходу, з 1 моль сполуки арилсірки формули IIb (R_6 =атом водню, силільна група, атом металу, залишок амонію або залишок фосфонію) поєднують від приблизно 3 до приблизно

12 моль галогену з одержанням гарних виходів галотетрафторидів арилсірки (формула IV). У наступному варіанті з 1 моль сполуки арилсірки формули IIb (R^6 =атом галогену) поєднують від приблизно 2 до приблизно 8 моль галогену з одержанням гарних виходів галотетрафторидів арилсірки (формула IV). Кількість солі фтору (формула III), використовувана у варіантах здійснення Процесу I, може знаходитися в діапазоні від приблизно 8 до приблизно 24 моль на 1 моль сполуки арилсірки формули (IIa) з одержанням економічно гарних виходів продукту. Кількість солі фтору (формула III), використовувана у варіантах здійснення Процесу I, може знаходитися в діапазоні від приблизно 4 до приблизно 12 моль на 1 моль сполуки арилсірки формули (IIb) з одержанням економічно гарних виходів продукту.

[0052] Слід помітити, що час реакції Процесу I варіюється залежно від температури реакції, і типів і кількостей субстратів, реагентів і розчинників. По суті, час реакції звичайно визначається як проміжок часу, необхідний для завершення окремої реакції, проте, він може становити від приблизно 0.5 год. до декількох днів, переважно, у рамках декількох днів.

[0053] Схема 3: Механізм реакції Процесу I



[0054] Більш повний механізм реакції Процесу I показаний на Схемі 3 вище. Сполука арилсірки формули (IIa) реагує з галогеном з одержанням галогеніду арилсірки ($\text{IIb}' = \text{IIb}$, коли R^6 =атом галогену), який потім реагує з галогеном і сіллю фтору (M^+F^-) з одержанням трифториду арилсірки (формула V). Трифторид арилсірки далі реагує з галогеном і сіллю фтору з одержанням галотетрафториду арилсірки (формула IV)). По суті, сполуки, зображувані формулою (V) виконують функції проміжних сполук в утворенні сполук формули (IV). Сполуки, зображувані формулою (IIb') також виконують функції проміжних сполук. Вихідна сполука арилсірки формули (IIb, коли R^6 =атом водню) реагує з галогеном і сіллю фтору з одержанням трифториду арилсірки. Сполуки арилсірки, зображувані формулою (IIb, коли R^6 =атом галогену, атом металу, залишок амонію або залишок фосфонію) реагують із галогеном з одержанням сполук арилсірки, зображуваних формулою (IIa) або формулою (IIb'), які потім реагують із галогеном і сіллю фтору з одержанням трифториду арилсірки (формула V). По суті, сполуки, зображувані формулою (IIa) або (IIb') виконують функції проміжних сполук в утворенні сполук формули (IV) із сполук арилсірки формули (IIb, R^6 за винятком атома галогену). Механізм реакції одержання галотетрафториду арилсірки (формула IV) через трифторид арилсірки (формула V) був підтверджений за допомогою ^{19}F ЯМР дослідження проміжної реакційної суміші. Крім того, трифторид арилсірки може бути перетворений на галотетрафторид арилсірки (формула IV) у подібних реакційних умовах, як показано за допомогою, принаймні, Прикладу 14.

Процес II (Схема 1)

[0055] Варіанти здійснення винаходу включають Процес II: реакцію галотетрафториду арилсірки, одержаного за допомогою Процесу I, із джерелом фториду, як показано на Схемі 1.

[0056] Замісник(и), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 продуктів, зображуваних формулою (I), можуть бути відмінними від замісника(ів), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 , речовин, зображуваних формулою (IV). Таким чином, варіанти здійснення даного винаходу включають перетворення R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 на інші R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 , що може мати місце під час реакції відповідно до даного винаходу або в реакційних умовах доти, поки $-\text{SF}_4\text{X}$ перетвориться на групу $-\text{SF}_5$.

[0057] Джерелами фторидів, придатними для використання в Процесі II, є безводні сполуки,

які показують фторидну активність відносно галотетрафториду арилсірки (формула IV). Джерела фториду можуть бути вибрані із фторидів типових елементів Періодичної системи, фторидів перехідних елементів Періодичної системи, і сумішей або сполук між або з цих фторидів типових елементів і/або перехідних елементів. Джерело фториду може бути сумішшю, сіллю або комплексом з органічною(ими) молекулою(ами), яка(які) не обмежують реакції даного винаходу. Джерела фториду також включають суміші або сполуки джерел фториду із сполуками, які активують джерело фториду, такими як SbCl_5 , AlCl_3 , PCl_5 , BCl_3 і т.д. Процес II може бути проведений з використанням одного або декількох джерел фториду.

[0058] Придатні приклади фторидів типових елементів включають фториди елементів групи 1 Періодичної системи, такі як фтороводень (HF) і фториди лужних металів, LiF , NaF , KF , RbF і CsF ; фториди елементів 2 групи (фториди лужноземельних металів), такі як BeF_2 , MgF_2 , MgFCl , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 і т.д.; фториди елементів 13 групи, такі як BF_3 , BF_2Cl , BFCl_2 , AlF_3 , AlF_2Cl , AlFCl_2 , GaF_3 , InF_3 і т.д.; фториди елементів 14 групи, такі як SiF_4 , SiF_3Cl , SiF_2Cl_2 , SiFCl_3 , GeF_4 , GeF_2Cl_2 , SnF_4 , PbF_2 , PbF_4 і т.д.; фториди елементів 15 групи, такі як PF_5 , AsF_5 , SbF_3 , SbF_5 , SbF_4Cl , SbF_3Cl_2 , SbF_2Cl_3 , SbFCl_4 , BiF_5 і т.д.; фториди елементів 16 групи, такі як OF_2 , SeF_4 , SeF_6 , TeF_4 , TeF_6 і т.д.; фториди елементів 17 групи, такі як F_2 , ClF , ClF_3 , BrF , BrF_3 , IF_6 і т.д.

[0059] Придатні приклади фторидів перехідних елементів (фториди перехідних металів) включають фториди елементів 3 групи Періодичної системи, такі як ScF_3 , YF_3 , LaF_3 і т.д.; фториди елементів 4 групи, такі як TiF_4 , ZrF_3 , ZrF_4 , HfF_4 і т.д.; фториди елементів 5 групи, такі як VF_3 , VF_5 , NbF_5 , TaF_5 і т.д.; фториди елементів 6 групи, такі як CrF_3 , MoF_6 , WF_6 і т.д.; фториди елементів 7 групи, такі як MnF_2 , MnF_3 , ReF_6 і т.д.; фториди елементів 8 групи, такі як FeF_3 , RuF_3 , RuF_4 , OsF_4 , OsF_5 , OsF_6 і т.д.; фториди елементів 9 групи, такі як CoF_2 , CoF_3 , RhF_3 , IrF_6 і т.д.; фториди елементів 10 групи, такі як NiF_2 , PdF_2 , PtF_2 , PtF_4 , PtF_6 і т.д.; фториди елементів 11 групи, такі як CuF_2 , CuFCl , AgF , AgF_2 і т.д.; фториди елементів 12 групи, такі як ZnF_2 , ZnFCl , CdF_2 , HgF_2 і т.д.

[0060] Придатні приклади сумішей або сполук між або з фторидів типових елементів і/або перехідних елементів включають, але не обмежуються перерахованим, HBF_4 [сполука фтороводню (HF) і BF_3], HPF_6 , HAsF_6 , HSbF_6 , LiF/HF [суміш або сіль фториду літію (LiF) і фтороводню (HF)], NaF/HF , KF/HF , Cs/HF , $(\text{CH}_3)_4\text{NF/HF}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NF/HF}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NF/HF}$, ZnF_2/HF , CuF_2/HF , $\text{SbF}_5/\text{SbF}_3$, $\text{SbF}_5/\text{SbF}_3/\text{HF}$, $\text{ZnF}_2/\text{SbF}_5$, $\text{ZnF}_2/\text{SbF}_5/\text{HF}$, KF/SbF_5 , $\text{KF/SbF}_5/\text{HF}$ і т.д.

[0061] Придатні приклади сумішей, солей або комплексів фторидів з органічними молекулами включають, але не обмежуються перерахованим, BF_3 діетилефірат [$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$], BF_3 диметилефірат, BF_3 дибутилефірат, BF_3 тетрагідрофурановий комплекс, BF_3 ацетонітрильний комплекс ($\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$), HBF_4 діетилефірат, HF/піридин (суміш фтороводню і піридину), HF/метилпіридин, HF/диметилпіридин, HF/триметилпіридин, HF/триметиламін, HF/триетиламін, HF/диметиловий ефір, HF/діетиловий ефір і т.д. Як суміші HF/піридин, із-за доступності кращою є суміш приблизно 70 мас. % фтороводню і приблизно 30 мас. % піридину.

[0062] Серед цих прикладів джерел фториду, згаданих вище, кращими є фториди перехідних металів, фториди елементів 13~15 груп, фтороводень, і їх суміші або сполуки, і суміші, солі, або комплекси цих фторидів з органічними молекулами.

[0063] Серед фторидів перехідних металів, прикладами переважно є фториди елементів 11 групи (Cu, Ag, Au) і 12 групи (Zn, Cd, Hg). Більш того, ZnF_2 і CuF_2 є кращими з погляду практичної роботи, виходів і вартості. Серед фторидів елементів 13~15 груп, прикладами переважно є BF_3 , AlF_3 , AlF_2Cl , SbF_3 , SbF_5 , SbF_4Cl і SbF_3Cl_2 . Фториди елементів 13~15 груп переважно можуть бути використані для одержання поліфторованих пентафторидів арилсірки. Серед органічних молекул, придатних для приготування сумішей, солей або комплексів із фторидами, є кращими піридин, прості ефіри, такі як диметиловий ефір, діетиловий ефір, дипропіловий ефір і діізопропіловий ефір, алкіламіни, такі як триметиламін і триетиламін, і нітрили, такі як ацетонітрил і пропіонітрил. Серед них, піридин, діетиловий ефір, триетиламін і ацетонітрил є більш кращими через доступність і ціну.

[0064] В деяких випадках, оскільки реакція галотетрафториду арилсірки й джерела фториду може бути вповільнена за допомогою текучого інертного газу, такого як азот (див. Приклади 18 і 19), не є кращим, коли пара реакційної суміші і/або газ, які можуть виділятися з реакційної суміші, видаляються, наприклад, текучим над або через реакційну суміш інертним газом, або іншими методами. Цей факт був несподіваним відкриттям, виявленим винахідником, оскільки не можна було очікувати, що вилучення парів реакційної суміші сповільнить реакцію. Внаслідок цього, є кращим випадок, коли реакцію проводять у закритому або герметичному реакторі, шляхом витримування реактора при постійному тиску, або шляхом оснащення реактора балоном, наповненим інертним газом, таким як азот, або будь-яким іншим подібним чином. Отже, здійснення винаходу полегшує присутність парів реакційної суміші.

[0065] Процес II може бути проведений за присутності або без розчинника. Однак, у багатьох випадках, на відміну від більшості органічних реакцій, даний винахід типово не вимагає розчинника. Це являє додаткову перевагу для здійснення варіантів винаходу (через низьку вартість, відсутність необхідності відділення розчинника). У деяких випадках, використання розчинника є кращим для проведення спокійних і ефективних реакцій. У випадку використання розчинника, можуть бути використані алкани, галовуглеводні, прості ефіри, нітрили, нітросполуки. Приклади алканів включають нормальні, розгалужені, циклічні ізомери пентану, гексану, гептану, октану, нонану, декану, додекану, ундекану й інших подібних сполук. Ілюстративні галовуглеводні включають дихлорметан, хлороформ, тетрахлорид вуглецю, дихлоретан, трихлоретан, тетрахлоретан, трихлортрифторетан, хлорбензол, дихлорбензол, трихлорбензол, гексафторбензол, бензотрифторид, біс(трифторметил)бензол, перфторгексан, перфторциклогексан, перфторгептан, перфтороктан, перфторнонан, перфтордекан, перфтордекалін і інші подібні сполуки. Ілюстративні прості ефіри включають діетиловий ефір, дипропіловий ефір, ді(ізопропіловий) ефір, дибутиловий ефір, трет-бутилметилловий ефір, діоксан, глім (1,2-диметоксіетан), диглім, триглім і інші подібні сполуки. Ілюстративні нітрили включають ацетонітрил, пропіонітрил, бензонітрил і інші подібні сполуки. Ілюстративні нітросполуки включають нітрометан, нітроетан, нітробензол і інші подібні сполуки. Коли використовуване у реакції джерело фториду є рідиною, воно може бути використане у вигляді, як реагенту, так і розчинника. Типовим прикладом такого джерела є фтороводень і суміш фтороводню й піридину. Фтороводень і суміш фтороводню й піридину може бути придатні як розчинник.

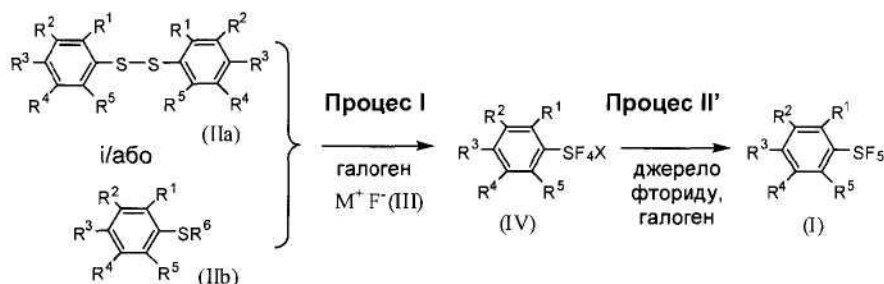
[0066] Що стосується Процесу II, з метою оптимізування виходу температуру реакції вибирають у діапазоні від приблизно -100°C до приблизно $+250^{\circ}\text{C}$. Більш типово, температуру реакції вибирають у діапазоні від приблизно -80°C до приблизно $+230^{\circ}\text{C}$. Найбільш типово, температуру реакції вибирають у діапазоні від приблизно -60°C до приблизно $+200^{\circ}\text{C}$.

[0067] Для того, щоб одержувати економічно гарні виходи продуктів, кількість джерела фториду, який забезпечує n частинок реакційноздатного фториду (придатних для використання в реакції) на молекулу, може бути вибрана в діапазоні від приблизно $1/n$ до приблизно $20/n$ моль на 1 моль галотетрафториду арилсірки (див. формулу IV). Більш типово, з погляду виходу й вартості, кількість може бути вибрана в діапазоні від приблизно $1/n$ до приблизно $10/n$ моль, тому що невеликі кількості джерела фториду зменшують вихід(виходи), а додаткові кількості джерела фториду поліпшують вихід(виходи) незначно.

[0068] Як описано в Процесі I, час реакції Процесу II також варіюється залежно від температури реакції, субстратів, реагентів, розчинників, і їх використаних кількостей. Внаслідок цього, можна модифікувати реакційні умови для визначення кількості часу, необхідного для завершення реакції Процесу II, проте, він може становити від приблизно 0.1 год. до декількох днів, переважно, у рамках декількох днів.

[0069] Варіанти здійснення винаходу охоплюють спосіб, який включає (див., наприклад, Схему 4, Процеси I і II') взаємодію, принаймні, однієї сполуки арилсірки, яка має формулу (IIa) або формулу (IIb), з галогеном, вибраним із групи, яка складається із хлору, броду, йоду й міжгалогідних сполук, і сіллю фтору, яка має формулу (III), з одержанням галотетрафториду арилсірки, зображуваного формулою (IV). Галотетрафторид арилсірки потім вводять у взаємодію із джерелом фториду за присутності галогену, вибраного із групи, яка включає хлор, бром, йод і міжгалогідні сполуки, з одержанням пентафториду арилсірки, зображуваного формулою (I).

Схема 4 (Процеси I і II')



[0070] Процес I описаний вище.

[0071] Процес II' є таким же, як і згаданий раніше Процес II, за винятком наступних

модифікацій: Реакція галотетрафториду арилсірки й джерела фториду може бути прискорена за допомогою галогену, вибраного із групи, яка включає хлор, бром, йод і міжгалогідні сполуки (див. Приклади 15~17).

[0072] Замісник(и), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 продуктів, зображуваних формулою (I), можуть бути відмінними від замісника(ів), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 , речовин, зображуваних формулою (IV). Таким чином, варіанти здійснення даного винаходу включають перетворення R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 на інші R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 , яке може мати місце під час реакції відповідно до даного винаходу або в реакційних умовах доти, поки $-SF_4X$ перетвориться на групу $-SF_5$.

[0073] Прискорення реакцій за допомогою присутності галогену в деяких випадках було несподіваним і дивовижним відкриттям, яке виявлено винахідником. Без прив'язування до детального механізму, припускають, що галоген активує джерело фториду і/або попереджає диспропорціонування галотетрафториду арилсірки (формула IV), що може траплятися під час цієї реакції. Внаслідок цього, інші сполуки, які активують джерело фториду і/або які запобігають диспропорціонуванню, входять до обсягу винаходу. Реакція за присутності галогену може бути проведена за допомогою методів, таких як додавання галогену до реакційної суміші, розчинення галогену в реакційній суміші, пропускання газоподібного галогену або парів через реакційну суміш або реактор, або інші подібні методики. Серед галогенів, через його вартість, кращим є хлор (Cl_2).

[0074] Використовувана кількість галогену знаходиться в діапазоні від каталітичних кількостей до значного надлишку. З погляду вартості, може бути переважно вибраний діапазон від каталітичних кількостей до 5 моль галогену на 1 моль галотетрафториду арилсірки (формула IV).

[0075] Варіанти здійснення даного винаходу включають спосіб, який включає (Процес III) взаємодію трифториду арилсірки, який має формулу (V), з галогеном (хлор, бром, йод або міжгалогідні сполуки) і сіллю фтору, яка має формулу (III), з одержанням галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV) і (Процес II) взаємодію одержаного галотетрафториду арилсірки із джерелом фториду з одержанням пентафториду арилсірки, який має формулу (I). Схема 5, яка показує Процеси III і II, показана нижче:

Схема 5 (Процеси III і II)



[0076] Що стосується формул (I), (III), (IV) і (V), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , M і X мають визначені вище значення.

Процес III (Схема 5)

[0077] Варіанти здійснення даного винаходу забезпечують спосіб одержання пентафторидів арилсірки (формула I) шляхом взаємодії трифториду арилсірки, який має формулу (V), з галогеном, вибраним із групи, яка складається із хлору, броду, йоду й міжгалогідних сполук, і сіллю фтору (формула III) з одержанням галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV).

[0078] Замісник(и), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 продуктів, зображуваних формулою (IV), можуть бути відмінними від замісника(ів), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 , вихідних речовин, зображуваних формулою (V). Таким чином, варіанти здійснення даного винаходу включають перетворення R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 на інші R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 , що може мати місце під час реакції відповідно до даного винаходу або в реакційних умовах доти, поки $-SF_3$ перетвориться на $-SF_4X$.

[0079] Ілюстративні трифториди арилсірки відповідно до винаходу, зображувані формулою (V), можуть бути приготовлені, як описано в літературі [див. J. Am. Chem. Soc., т. 84 (1962), сс. 3064-3072, і Synthetic Communications т. 33 (2003), сс. 2505-2509], і їх прикладами є, без обмеження перерахованим, трифторид фенілсірки, кожний ізомер трифториду фторфенілсірки, кожний ізомер трифториду дифторфенілсірки, кожний ізомер трифториду трифторфенілсірки, кожний ізомер трифториду тетрафторфенілсірки, трифторид пентафторфенілсірки, кожний ізомер трифториду хлорфенілсірки, кожний ізомер трифториду бромфенілсірки, кожний ізомер трифториду хлорфторфенілсірки, кожний ізомер трифториду бромфторфенілсірки, кожний ізомер трифториду толілсірки, кожний ізомер трифториду хлор(метил)фенілсірки, кожний ізомер трифториду диметилфенілсірки, кожний ізомер трифториду хлор(диметил)фенілсірки, кожний ізомер трифториду триметилфенілсірки, кожний ізомер трифториду етилфенілсірки, кожний ізомер трифториду пропілфенілсірки, кожний ізомер трифториду бутилфенілсірки, кожний

ізомер трифториду нітрофенілсірки, кожний ізомер трифториду динітрофенілсірки і т.д.

[0080] Як згадано в механізмі реакції для Процесу I, трифториди арилсірки (формула V) можуть бути проміжними сполуками в Процесі I.

5 [0081] Галоген, придатний для використання в даному винаході для Процесу III, є таким же, що й для Процесу I, описаного вище, за винятком кількості, використовуваної для реакції.

[0082] Солі фтору, які мають формулу (III) для Процесу III є такими ж, що й для Процесу I, описаного вище, за винятком кількості, використовуваної для реакції.

[0083] Є кращим, коли реакцію Процесу III проводять із використанням розчинника. Приклади придатних розчинників є такими ж, що й для Процесу I, описаного вище.

10 [0084] Для того, щоб одержати економічно гарні виходи продуктів, температура реакції для Процесу III може бути вибрана в діапазоні $-60^{\circ}\text{C} \sim +70^{\circ}\text{C}$. Більш краще, температура може бути вибрана в діапазоні $-40^{\circ}\text{C} \sim +50^{\circ}\text{C}$. Більш того, переважно, температура може бути вибрана в діапазоні $-20^{\circ}\text{C} \sim +40^{\circ}\text{C}$.

15 [0085] Для того, щоб одержати економічно гарні виходи продукту, кількість використовуваного галогену переважно може бути вибрана в діапазоні від приблизно 1 до приблизно 5 моль, більш краще від приблизно 1 до приблизно 3 моль на 1 моль трифториду арилсірки (V).

20 [0086] Для того, щоб одержати економічно гарні виходи продуктів, кількість використовуваної солі фтору (III) переважно може бути вибрана в діапазоні від приблизно 1 до приблизно 5 моль на 1 моль трифториду арилсірки (V).

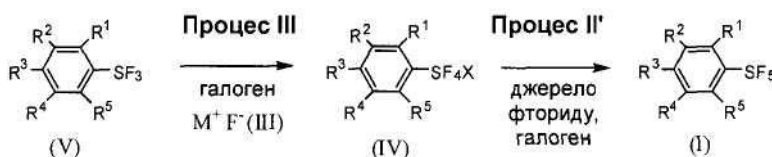
25 [0087] Час реакції Процесу III варіюється залежно від температури реакції, субстратів, реагентів, розчинників, і їх використаних кількостей. Внаслідок цього, можна вибирати час, необхідний для завершення кожної реакції на основі модифікування вищезгаданих параметрів, проте, він може становити від приблизно 0.5 год. до декількох днів, переважно, у рамках декількох днів.

[0088] Процес II описаний вище.

30 [0089] Варіанти здійснення даного винаходу охоплюють спосіб, який включає (Процес III) взаємодію трифториду арилсірки, який має формулу (V) з галогеном (хлор, бром, йод або міжгалоїдні сполуки) і сіллю фтору, яка має формулу (III), з одержанням галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV) і (Процес II') взаємодію одержаного галотетрафториду арилсірки із джерелом фториду за присутності галогену, вибраного із групи, яка включає хлор, бром, йод і міжгалоїдні сполуки, з одержанням пентафториду арилсірки, який має формулу (I).
Схема 6, яка показує Процеси III і II', показана нижче:

Схема 6 (Процеси III і II')

35

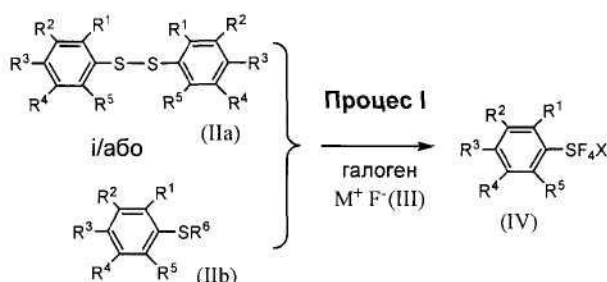


[0090] Що стосується формул (I), (III), (IV) і (V), $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, M$ і X мають визначені вище значення.

40 [0091] Процеси III і II' описані вище.

45 [0092] Більш того, даний винахід охоплює спосіб (Схема 7, Процес I) одержання галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV), який включає взаємодію, принаймні, однієї сполуки арилсірки, яка має формулу (IIa) або формулу (IIb) з галогеном, вибраним із групи, яка складається із хлору, броду, йоду і міжгалоїдних сполук, і сіллю фтору, яка має формулу (III), з одержанням галотетрафториду арилсірки.

Схема 7 (Процес I)



5 [0093] У формулах (IIa), (IIb), (III) і (IV), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , M і X означають визначені вище значення.

[0094] Процес I описаний вище.

10 [0095] Більш того, даний винахід охоплює спосіб (Схема 8, Процес III) одержання галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV), який включає взаємодію трифториду арилсірки, який має формулу (V), з галогеном, вибраним із групи, яка складається із хлору, броду, йоду й міжгалогідних сполук, і сіллю фтору, яка має формулу (III), з одержанням галотетрафториду арилсірки.

Схема 8 (Процес III)

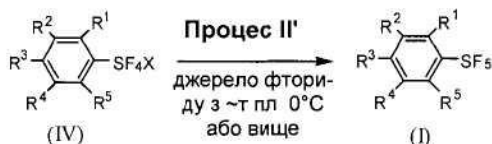


[0096] У формулах (III), (IV) і (V), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , M і X означають визначені вище значення.

[0097] Процес III описаний вище.

20 [0098] Більш того, даний винахід охоплює спосіб (Схема 9, Процес II'') одержання пентафториду арилсірки, який має формулу (I), який включає взаємодію галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV), із джерелом фториду, температура кипіння якого становить приблизно 0°C або вище, з одержанням пентафториду арилсірки.

Схема 9 (Процес II'')



[0099] У формулах (I) і (IV), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 і X означають визначені вище значення.

Процес II'' (Схема 9)

30 [00100] Процес II'' являє собою реакцію галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV), із джерелом фториду, температура кипіння якого становить приблизно 0°C або вище при тиску 1 атм., як показано на Схемі 9.

35 [00101] Замісник(и), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 продуктів, зображуваних формулою (I), можуть бути відмінними від замісника(ів), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 вихідних речовин, зображуваних формулою (IV). Таким чином, варіанти здійснення даного винаходу включають перетворення R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 на інші R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 , що може мати місце під час реакції відповідно до даного винаходу або в реакційних умовах доти, поки $-\text{SF}_4\text{X}$ перетвориться на групу $-\text{SF}_5$.

40 [00102] Процес II'' є таким же, як Процес II, описаний вище, і, джерела фториду, придатні для використання в Процесі II'', є такими ж, як джерела фториду, розглянуті раніше відносно Процесу II, за винятком того, що джерела фториду для Процесу II'' мають температури кипіння, які дорівнюють або вище 0°C при тиску 1 атм.

[00103] Більш того, даний винахід охоплює спосіб (Схема 10, Процес II') одержання пентафториду арилсірки, який має формулу (I), який включає взаємодію галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV), із джерелом фториду за присутності галогену, вибраного із

групи, яка включає хлор, бром, йод і міжгалоїдні сполуки, з одержанням арилсіркапентафториду.

Схема 10 (Процес II')



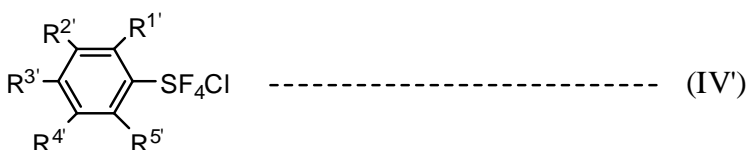
5

[00104] У формулах (I) і (IV), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 і X означають визначені вище значення.

[00105] Процес II' описаний вище.

10 [00106] Відповідно до даного винаходу, пентафториди арилсірки, які мають формулу (I), можуть бути легко й економічно одержані з легко доступних вихідних речовин.

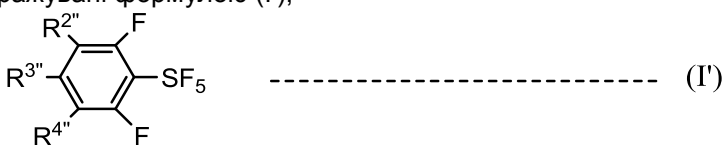
[00107] Даний винахід забезпечує нові хлортетрафториди арилсірки, зображувані формулою (IV'), як придатні проміжні сполуки;



15 де R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 кожний незалежно означає атом водню, атом галогену, лінійну або розгалужену алкільну групу, яка має від одного до чотирьох атомів вуглецю, або нітро групу; і де, коли R^3 означає атом водню, метильну групу або нітрогрупу, принаймні, один з R^1 , R^2 , R^4 і R^5 означає атом галогену, лінійну або розгалужену алкільну групу, яка має від одного до чотирьох атомів вуглецю, або нітро групу. Атом галогену в цьому випадку означає атом фтору, атом хлору, атом броду або атом йоду.

20 Серед них, є кращими: кожний ізомер хлортетрафториду трет-бутилфенілсірки, кожний ізомер хлортетрафториду фторфенілсірки, кожний ізомер хлортетрафториду хлорфенілсірки, кожний ізомер хлортетрафториду бромфенілсірки, кожний ізомер хлортетрафториду дифторфенілсірки, кожний ізомер хлортетрафториду трифторфенілсірки й хлортетрафторид 2,3,4,5,6-пентафторфенілсірки, а хлортетрафторид 4-трет-бутилфенілсірки, хлортетрафторид 4-фторфенілсірки, хлортетрафторид 2-фторфенілсірки, хлортетрафторид 4-хлорфенілсірки, хлортетрафторид 4-бромфенілсірки, хлортетрафторид 3-бромфенілсірки, хлортетрафторид 2,6-дифторфенілсірки, хлортетрафторид 2,4,6-трифторфенілсірки й хлортетрафторид 2,3,4,5,6-пентафторфенілсірки є більш кращими.

30 Даний винахід також забезпечує нові й придатні фторовані пентафториди арилсірки, зображувані формулою (I');



де, принаймні, один з R^2 , R^3 і R^4 означає атом галогену, і інші змінні означають атом водню. Атом галогену в цьому випадку означає атом фтору, атом хлору, атом броду або атом йоду.

35 Серед них є кращими пентафторид 2,3,4,5,6-пентафторфенілсірки, пентафторид 2,4,6-трифторфенілсірки, пентафторид 3-хлор-2,4,6-трифторфенілсірки й пентафторид 3-хлор-2,6-дифторфенілсірки.

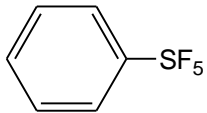
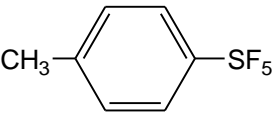
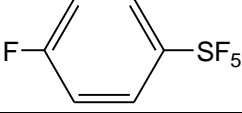
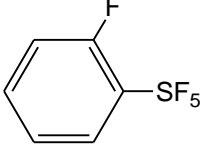
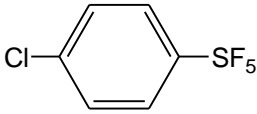
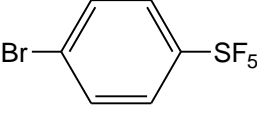
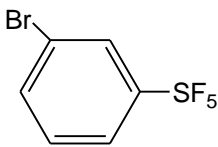
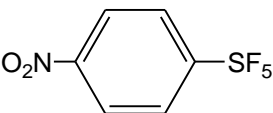
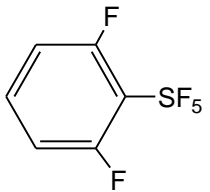
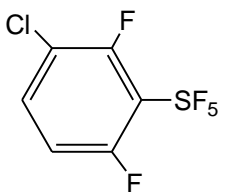
[00108] Даний винахід буде більш докладно проілюстрований наступними прикладами, але слід розуміти, що винахід не обмежений ними.

Приклади

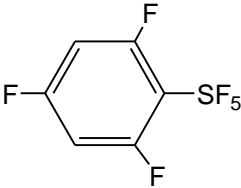
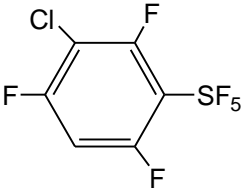
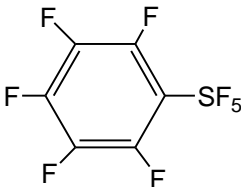
40 [00109] Наступні приклади забезпечують винятково ілюстративні цілі й не призначені для обмеження обсягу винаходу. Таблиця 2 забезпечує назви структур і формули, згадані при розгляді нижченаведених прикладів:

Таблиця 2

Галотетрафториди арилсірки (формули Ia, b,d-n і IVa-j, l,n):

Номер формули	Назва	Структура
Ia	Пентафторид фенілсірки	
Ib	Пентафторид п-метилфенілсірки	
Id	Пентафторид п-фторфенілсірки	
Ie	Пентафторид о-фторфенілсірки	
If	Пентафторид п-хлорфенілсірки	
Ig	Пентафторид п-бромфенілсірки	
Ih	Пентафторид м-бромфенілсірки	
Ii	Пентафторид п-нітрофенілсірки	
Ij	Пентафторид 2,6-дифторфенілсірки	
Ik	Пентафторид 3-хлор-2,6-дифторфенілсірки	

Продовження таблиці 2

Номер формули	Назва	Структура
II	Пентафторид 2,4,6-трифторфенілсірки	
Im	Пентафторид 3-хлор-2,4,6-трифторфенілсірки	
In	Пентафторид 2,3,4,5,6-пентафторфенілсірки	

Продовження таблиці 2

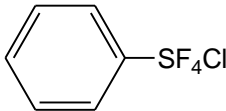
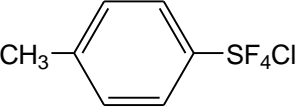
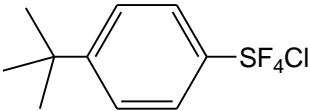
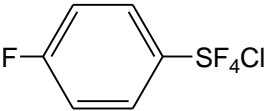
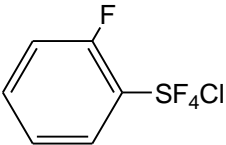
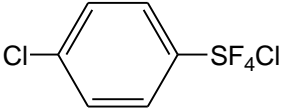
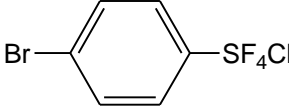
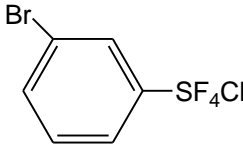
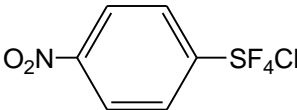
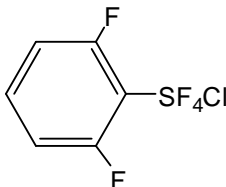
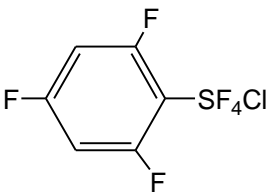
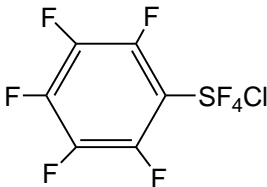
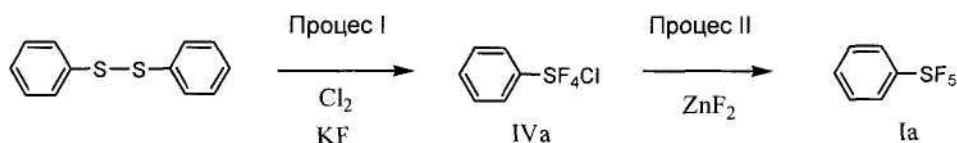
Номер формули	Назва	Структура
IVa	Хлортетрафторид фенілсірки	
IVb	Хлортетрафторид п-метилфенілсірки	
IVc	Хлортетрафторид п-(трет-бутил)фенілсірки	
IVd	Хлортетрафторид п-фторфенілсірки	
IVe	Хлортетрафторид о-фторфенілсірки	
IVf	Хлортетрафторид п-хлорфенілсірки	
IVg	Хлортетрафторид п-бромфенілсірки	

Таблица 2

Галотетрафториди арилсірки (формули Ia, b,d-n і IVa-j, l,n):

Номер формули	Назва	Структура
IVh	Хлортетрафторид м-бромфенілсірки	
IVi	Хлортетрафторид п-нітрофенілсірки	
IVj	Хлортетрафторид 2,6-дифторфенілсірки	
IVl	Хлортетрафторид 2,4,6-трифторфенілсірки	
IVn	Хлортетрафторид 2,3,4,5,6-пентафторфенілсірки	

Приклад 1. Синтез пентафториду фенілсірки з дифеніл дисульфїду



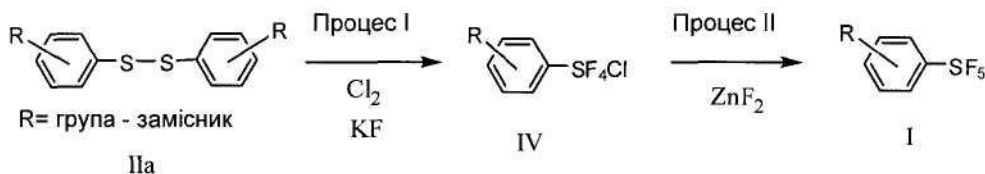
[00110] (Процес I) В 500 мл круглодонну скляну колбу завантажували дифенілдисульфід (33.0 г, 0.15 моль), сухий KF (140 г, 2.4 моль) і 300 мл сухого CH₃CN. Реакційну суміш, яка перемішується, охолоджували на льодо/водяній бані в потоці N₂ (18 мл/хв). Потім N₂ зупиняли, у реакційну суміш зі швидкістю приблизно 70 мл/хв барботували хлор (Cl₂). Барботування Cl₂ здійснювали приблизно 6.5 год. Загальна кількість використаного Cl₂ становила приблизно 1.2 моль. Потім Cl₂ зупиняли, реакційну суміш перемішували протягом додаткових 3 год. Потім через суміш барботували N₂ протягом 2 год. для видалення надлишку Cl₂. Реакційну суміш потім фільтрували з 100 мл сухих гексанів на повітрі. До фільтрату додавали приблизно 1 г сухого KF. KF обмежує можливе розкладання продукту. Фільтрат упарювали у вакуумі й залишок, який одержували, дистильовали при зниженому тиску з одержанням безбарвної рідини (58.0 г, 88 %) - хлортетрафториду фенілсірки: т.кип. 80°/20 мм Hg; ¹H ЯМР (CD₃CN) 7.79-7.75 (m, 2H, аромат.), 7.53-7.49 (m, 3H, аромат.); 19F ЯМР (CD₃CN) 136.7 (s, SF₄Cl). ЯМР дослідження показувало, що одержаний хлортетрафторид фенілсірки є транс-ізомером.

[00111] (Процес II) У сухій камері, наповненій N_2 , в 100 мл фторполімерну (TEFLON®-PFA)

посудину завантажували PhSF₄Cl (44 г, 0.2 моль) і сухий ZnF₂ (12.3 г, 0.12 моль). Посудину потім оснащали холодильником, виготовленим із фторполімеру, і балоном, наповненим N₂. Реакційну суміш повільно нагрівали до 120 °С протягом однієї години. Реакційна суміш змінювала колір з безбарвного на жовтий, рожевий, і потім, в остаточному підсумку, зелений.

- 5 Реакційну суміш перемішували при 120 °С протягом 20 год. Після охолодження до кімнатної температури, до реакційної суміші додавали приблизно 50 мл пентану. Суміш фільтрували для видалення всієї нерозчинної твердої речовини з одержанням жовтого розчину, який концентрували. Залишок, який одержували, дистилювали при зниженому тиску з одержанням 30.6 г (75 %) пентафториду фенілсірки; т.кип. 70-71°/120 мм Hg; ¹H ЯМР(CDCl₃) 7.77-7.74 (m, 2H, аромат.), 7.60-7.40 (m, 3H, аромат.); ¹⁹F ЯМР (CDCl₃) 85.20-84.13 (m, 1F, SF₅), 62.91 (d, 4F, SF₅).

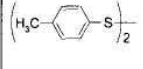
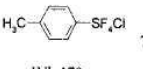
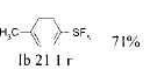
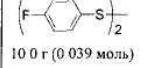
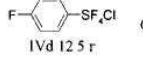
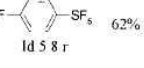
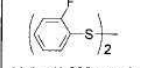
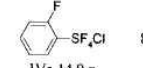
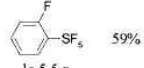
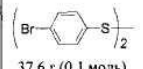
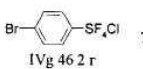
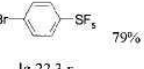
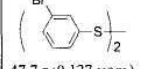
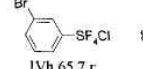
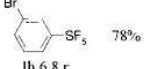
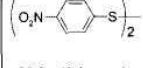
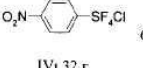
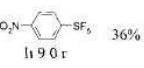
10 Приклади 2-10. Синтез пентафторидів арилсірки (I) із сполук арилсірки (IIa)



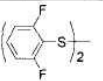
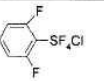
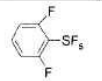
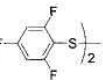
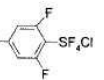
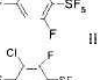
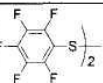
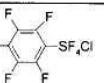
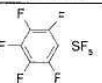
- 15 [00112] Заміщені пентафториди арилсірки (I) синтезували з відповідних сполук арилсірки (IIa) за допомогою методики, яка подібна до розкритої в Прикладі 1. Таблиця 3 показує синтез заміщених пентафторидів арилсірки. Таблиця 3 також показує вихідні речовини й інші хімікати, необхідні для Процесів I і II, розчинники, реакційні умови, і результати, разом з такими Прикладу 1. Продукт FC-72 (Fluorinert®) використовували як розчинник у Процесі II у Прикладах 9 і 10.
- 20 Продукт Fluorinert® FC-72 був виготовлений фірмою 3M Company і являв собою перфторовану органічну сполуку, яка має температуру кипіння 56 °С.

Таблиця 3: Одержання пентафторидів арилсірки (I) із сполук арилсірки (IIa)

Прикл	Процес 1							Процес 2						
	(IIa)	Галоген	(III)	Розчинник	Умови	(IV)	Вихід	Кількість (IV)	Джерело фториду	Розчинник	Умови	(I)	Вихід	
1		Cl ₂ ~1 2 моль	KF 140 г (2 4 моль)	CH ₃ CN 300 мл	0-5 °C ~9 5 год	 IVa 58 г	88%	44 г (0 2 моль)	ZnF ₂ 12 3 г (0 12 моль)	немає	120 °C 20 год	 Ia 30 6 г	75%	

2		Cl ₂ 0.73 моль	KF 464 г (8 моль)	CH ₃ CN 1 л	0 °C 10.5 год	 IVb 170 г	73%	32 г (137 ммоль)	ZnF ₂ 8.47 г (82 ммоль)	немає	90 °C протягом ночі	 Ib 211 г	71%
3		Cl ₂ 0.28 моль	KF 36 г (0.63 моль)	CH ₃ CN 100 мл	0-5 °C 2.5 ч 1 к т протягом ночі	 IVd 125 г	67%	10 г (42 ммоль)	ZnF ₂ 2.6 г (25 ммоль)	немає	120 °C 16 год	 Id 58 г	62%
4		Cl ₂ 0.31 моль	KF 36.5 г (0.63 моль)	CH ₃ CN 100 мл	0-5 °C 1.8 год 1 к т протягом ночі	 IVe 149 г	80%	10 г (42 ммоль)	ZnF ₂ 2.59 г (25 ммоль)	немає	120 °C 15 год	 Ie 55 г	59%
5		Cl ₂ 0.72 моль	KF 94 г (1.6 моль)	CH ₃ CN 200 мл	0-5 °C 4.5 год 1 к т протягом ночі	 IVg 462 г	77%	30 г (100 ммоль)	ZnF ₂ 6.18 г (60 ммоль)	гептан 20 мл	кипіння зі звор холод 17 год	 Ig 223 г	79%
6		Cl ₂ 0.88 моль	KF 118 г (2.0 моль)	CH ₃ CN 250 мл	0-5 °C 5.5 год 1 к т протягом ночі	 IVh 657 г	86%	10 г (33 ммоль)	ZnF ₂ 2.0 г (20 ммоль)	немає	120 °C 15 год	 Ih 68 г	78%
7		Cl ₂ 0.72 моль	KF 94 г (1.6 моль)	CH ₃ CN 200 мл	0-5 °C 4.5 год 1 к т протягом ночі	 IVi 32 г	60%	26.5 г (100 ммоль)	ZnF ₂ 6.18 г (60 ммоль)	немає	150 °C 72 год	 Ii 90 г	36%

Таблиця 3 (продовження)

Прим	Процес 1						Процес 2						
	(IIa)	Галоген	(III)	Розчинник	Умови	(IV)	Вихід	Кількість (IV)	Джерело фториду	Розчинник	Умови	(I)	Вихід
8		Cl ₂ ~1.02 моль	CsF 279 г (1.83 моль)	CH ₃ CN 200 мл	0-5 °C 5 год 1 к т протягом ночі	 IVj 423 г	82%	41.87 г (0.16 моль)	ZnF ₂ 18.1 г (0.17 моль)	немає	130 °C 4 год і 180 °C 6 год	 Ij 200 г	52%
9		Cl ₂ ~1.08 моль	KF 90 г (1.55 моль)	CH ₃ CN 300 мл	0-5 °C 6 год 1 к т протягом ночі	 IVl 258 г	67%	4.09 г (14.9 ммоль)	SbF ₅ 0.5-0.6 мл (8 ммоль)	FC-72 20 мл	к т 2 год	 II 60% Im 20% 3.19 г (заг.)	60% 20%
10		Cl ₂ ~1 моль	KF 82 г (1.41 моль)	CH ₃ CN 300 мл	0-5 °C 5 год 1 к т протягом ночі	 IVn 349 г	86%	9.47 г (30.5 ммоль)	SbF ₅ 3.41 г (30.5 ммоль)	FC-72 40 мл	к т 2 год	 In 536 г	60%

[00113] Властивості і спектральні дані продуктів, (IV) і (I), які одержані відповідно Прикладам 2-10, показані далі:

5 [00114] Хлортетрафторид п-метилфенілсірки; т.кип. 74-75 °C/5 мм Hg; ¹H ЯМР (CD₃CN) 7.65 (d, 2H, аромат.), 7.29 (d, 2H, аромат.), 2.36 (s, 3H, CH₃); ¹⁹F ЯМР (CD₃CN) 137.66 (s, SF₄Cl); Мас-спектр з високою роздільною здатністю; знайдено 235.986234 (34.9 %) (розрах. для C₇H₇F₄S³⁷Cl; 235.986363), знайдено 233.989763 (75.6 %) (розрах. для C₇H₇F₄S³⁵Cl; 233.989313). ЯМР показував, що одержаний хлортетрафторид п-метилфенілсірки є транс-ізомером.

10 [00115] Пентафторид п-метилфенілсірки; т.кип. 95-96 °C/80 мм Hg; ¹H ЯМР (CDCl₃) 7.63 (d, 2H, аромат.), 7.24 (d, 2H, аромат.), 2.40 (s, 3H, CH₃); ¹⁹F ЯМР (CDCl₃) 86.55-84.96 (m, 1F, SF), 63.26 (d, 4F, SF₄).

15 [00116] Хлортетрафторид п-фторфенілсірки; т.кип. 60 °C/8 мм Hg; ¹H ЯМР (CD₃CN) 7.85-7.78 (m, 2H, аромат.), 7.25-7.15 (m, 2H, аромат.); ¹⁹F ЯМР (CD₃CN) 137.6 (s, SF₄Cl), -108.3 (s, CF); Мас-спектр з високою роздільною здатністю; знайдено 239.961355 (37.4 %) (розрах. для C₆H₄F₅S³⁷Cl; 239.961291), знайдено 237.964201 (100 %) (розрах. для C₆H₄F₅S³⁵Cl; 237.964241). ЯМР показував, що одержаний хлортетрафторид п-фторфенілсірки є транс-ізомером.

20 [00117] Пентафторид п-фторфенілсірки; т.кип. 71 °C/80 мм Hg; ¹H ЯМР (CDCl₃) 7.80-7.73 (m, 2H, аромат.), 7.17-7.09 (m, 2H, аромат.); ¹⁹F ЯМР (CDCl₃) 87.78-83.17 (m, 1F, SF), 63.81 (d, 4F, SF₄), -107.06 (s, 1F, CF); ГХ-МС m/z 222 (M⁺).

[00118] Хлортетрафторид о-фторфенілсірки; т.кип. 96-97 °C/20 мм Hg; ¹H ЯМР (CD₃CN) 7.77-

7.72 (m, 1H, аромат.), 7.60-7.40 (m, 1H, аромат.), 7.25-7.10 (m, 2H, аромат.); ^{19}F ЯМР (CD_3CN) 140.9 (d, SF_4Cl), -107.6 (s, CF); Мас-спектр з високою роздільною здатністю; знайдено 239.961474 (25.4 %) (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_5\text{S}^{37}\text{Cl}$; 239.961291), знайдено 237.964375 (69.8 %) (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_5\text{S}^{35}\text{Cl}$; 237.964241). ЯМР показував, що одержаний хлортетрафторид о-фторфенілсірки є транс-ізомером.

[00119] Пентафторид о-фторфенілсірки; т.кип. 91-94 °C/120 мм Hg; ^1H ЯМР (CDCl_3) 7.78-7.73 (m, 1H, аромат.), 7.55-7.48 (m, 1H, аромат.), 7.27-7.17 (m, 2H, аромат.); ^{19}F ЯМР (CDCl_3) 82.38-81.00 (m, 1F, SF), 68.10 (dd, 4F, SF_4), -108.07-(-108.35) (m, 1F, CF).

[00120] Хлортетрафторид п-бромфенілсірки (X); т.пл. 58-59 °C; ^1H ЯМР (CD_3CN) δ 7.67 (s, 4H, аромат.); ^{19}F ЯМР (CD_3CN) δ 136.56 (s, SF_4Cl); Мас-спектр з високою роздільною здатністю; знайдено 301.877066 (16.5 %) (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_4^{81}\text{Br}^{37}\text{ClF}_4\text{S}$; 301.879178), знайдено 299.880655 (76.6 %) (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_4^{81}\text{Br}^{35}\text{ClF}_4\text{S}$; 299.881224 та розрах. для $\text{C}_6\text{H}_4^{79}\text{Br}^{37}\text{ClF}_4\text{S}$; 299.882128), знайдено 297.882761 (77.4 %) (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_4^{79}\text{Br}^{35}\text{ClF}_4\text{S}$; 297.884174). Елементний аналіз; розрах. для $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrClF}_4\text{S}$; C, 24.06 %; H, 1.35 %; знайдено, C, 24.37 %; H, 1.54 %. ЯМР показував, що одержаний хлортетрафторид п-бромфенілсірки є транс-ізомером.

[00121] Пентафторид п-бромфенілсірки; т.кип. 77-78 °C/10 мм Hg; ^1H ЯМР (CDCl_3) 7.63 (s, 4H, аромат.); ^{19}F ЯМР (CDCl_3) 84.13-82.53 (m, 1F, SF), 63.11 (d, 4F, SF_4).

[00122] Хлортетрафторид м-бромфенілсірки; т.кип. 57-59 °C/0.8 мм Hg; ^1H ЯМР (CD_3CN) 7.90-7.88 (m, 1H, аромат.), 7.70-7.50 (m, 2H, аромат.), 7.40-7.30 (m, 1H, аромат.); ^{19}F ЯМР (CD_3CN) 136.74 (s, SF_4Cl). Мас-спектр з високою роздільною здатністю; знайдено 301.878031 (29.1 %) (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_4^{81}\text{Br}^{37}\text{ClF}_4\text{S}$; 301.879178), знайдено 299.881066 (100 %) (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_4^{81}\text{Br}^{35}\text{ClF}_4\text{S}$; 299.881224 і розрах. для $\text{C}_6\text{H}_4^{79}\text{Br}^{37}\text{ClF}_4\text{S}$; 299.882128), знайдено 297.883275 (77.4 %) (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_4^{79}\text{Br}^{35}\text{ClF}_4\text{S}$; 297.884174). ЯМР показував, що одержаний хлортетрафторид м-бромфенілсірки є транс-ізомером.

[00123] Пентафторид м-бромфенілсірки; т.кип. 69-70 °C/10 мм Hg; ^1H ЯМР (CDCl_3) 7.91 (t, 1H, аромат.), 7.72-7.64 (m, 2H, аромат.), 7.35 (t, 1H, аромат.); ^{19}F ЯМР (CDCl_3) 83.55-82.47 (m, 1F, SF), 63.13 (d, 4F, SF_4).

[00124] Хлортетрафторид п-нітрофенілсірки; т.пл. 130-131 °C; ^1H ЯМР (CD_3CN) 8.29 (d, J=7.8 Гц, 2H, аромат.), 8.02 (d, J=7.8 Гц, 2H, аромат.); ^{19}F ЯМР (CD_3CN) 134.96 (s, SF_4Cl); Мас-спектр з високою роздільною здатністю; знайдено 266.956490 (38.4 %) (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_4^{37}\text{ClF}_4\text{NO}_2\text{S}$; 266.955791), знайдено 264.959223 (100 %) (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_4^{35}\text{ClF}_4\text{NO}_2\text{S}$; 264.958741). Елементний аналіз; розрах. для $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClF}_4\text{NO}_2\text{S}$; C, 27.13 %; H, 1.52 %; N, 5.27 %; знайдено, C, 27.16 %; H, 1.74 %; N, 4.91 %. ЯМР показував, що одержаний хлортетрафторид п-нітрофенілсірки є транс-ізомером.

[00125] Пентафторид п-нітрофенілсірки; т.кип. 74-76 °C/3 мм Hg; ^1H ЯМР (CDCl_3) 8.36-8.30 (m, 2H, аромат.), 7.99-7.95 (m, 2H, аромат.); ^{19}F ЯМР (CDCl_3) 82.32-80.69 (m, 1F, SF), 62.76 (d, 4F, SF_4).

[00126] Хлортетрафторид 2,6-дифторфенілсірки: Продукт (т.кип. 120-122 °C/95-100 мм Hg), одержаний в Прикладі 8, являє собою суміш 6:1 транс- і цис-ізомерів хлортетрафториду 2,6-дифторфенілсірки. Транс-ізомер виділяли в чистому вигляді за допомогою кристалізації; т.пл. 47.6-48.3 °C; ^{19}F ЯМР (CDCl_3) δ 143.9 (t, J=26.0 Гц, 4F, SF_4), -104.1 (квінтет, J=26.0 Гц, 2F, 2,6-F); ^1H ЯМР (CDCl_3) δ 6.97-7.09 (m, 2H, 3,5-H), 7.43-7.55 (m, 1H, 4-H); ^{13}C ЯМР (CDCl_3) δ 157.20 (d, J=262.3 Гц), 133.74 (t, J=11.6 Гц), 130.60 (m), 113.46 (d, J=14.6 Гц); Мас-спектр з високою роздільною здатністю; знайдено 257.950876 (37.6 %) (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_3^{37}\text{ClF}_6\text{S}$; 257.951869), знайдено 255.955740 (100 %) (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_3^{35}\text{ClF}_6\text{S}$; 255.954819); Елементний аналіз; розрах. для $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClF}_6\text{S}$; C, 28.08 %, H, 1.18 %; знайдено, C, 28.24 %, H, 1.24 %. У випадку цис-ізомеру визначали наступні параметри; ^{19}F ЯМР (CDCl_3) δ 158.2 (квартет, J=161.8 Гц, 1F, SF), 121.9 (m, 2F, SF_2), 76.0 (m, 1F, SF). ^{19}F ЯМР визначення ароматичних атомів фтору цис-ізомеру було неможливим через можливе накладання піків транс-ізомеру.

[00127] Пентафторид 2,6-дифторфенілсірки: т.пл. 40.3-41.1 °C; ^1H ЯМР (CDCl_3) δ 7.51 (m, 1H), 7.04 (m, 2H); ^{19}F ЯМР (CDCl_3) 82.32-80.69 (m, 1F, SF), 62.76 (d, 4F, SF_4); Мас-спектр з високою роздільною здатністю; знайдено 239.984509 (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_7\text{S}$; 239.984370); Елементний аналіз, розрах. для $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_7\text{S}$; C, 30.01 %, H, 1.26 %; знайдено, C, 30.20 %, H, 1.47 %.

[00128] Хлортетрафторид 2,4,6-трифторфенілсірки: транс-ізомер; т.пл. 55.8-56.7 °C; ^{19}F ЯМР (CDCl_3) δ 144.07 (t, J=26.0 Гц, 4F, SF_4), -99.80 (t, J=26.0 Гц, 2F, o-F), -100.35 (s, 1F, p-F); ^1H ЯМР (CDCl_3) δ 6.79 (t, J=17.5 Гц, m-H); ^{13}C ЯМР (CDCl_3) δ 164.16 (dt, J=164.2 Гц, 15.2 Гц, 4-C), 158.18 (dm, J=260.7 Гц, 2-C), 127.7 (m, 1-C), 102.1 (tm, J=27.8 Гц, 3-C). Елементний аналіз; розрах. для $\text{C}_6\text{H}_2\text{ClF}_7\text{S}$; C, 26.24 %; H, 0.73 %; знайдено, C, 26.23 %; H, 1.01 %. ЯМР показує, що одержаний хлортетрафторид 2,4,6-трифторфенілсірки є транс-ізомером.

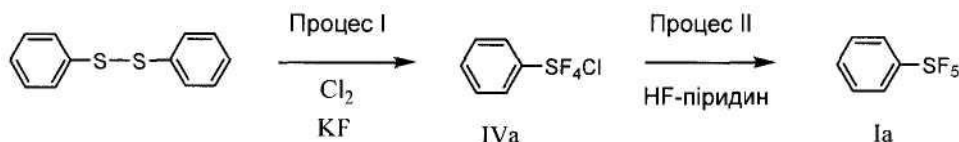
[00129] Пентафторид 2,4,6-трифторфенілсірки і пентафторид 3-хлор-2,4,6-

трифторфенілсірки: Продукт (т.пл.~145 °C), одержаний в Експерименті 9, являв собою суміш 3:1 (молярне співвідношення) пентафториду 2,4,6-трифторфенілсірки і пентафториду 3-хлор-2,4,6-трифторфенілсірки. Ці продукти ідентифікували за допомогою ЯМР і ГХ-Мас досліджень. Пентафторид 2,4,6-трифторфенілсірки: ^{19}F ЯМР (CDCl_3) δ 78.7-75.3 (m, SF), 73.8-72.9 (m, SF_4), -100.6 (m, 4-F), -100.7 (m, 2,6-F); ^1H ЯМР (CDCl_3) δ 6.80 (t, $J=8.6$ Гц, 3,5-H); ГХ-Мас m/z 258 (M^+). Пентафторид 3-хлор-2,4,6-трифторфенілсірки: ^{19}F ЯМР (CDCl_3) δ 78.7-75.3 (m, SF), 73.8-72.9 (m, SF_4), -101.3 (m, 2 або 6-F), -102.3 (m, 4-F), -102.6 (m, 2 або 6-F); ^1H ЯМР (CDCl_3) δ 6.95 (br.t, $J=9.5$ Гц, 5-H); ГХ-Мас m/z 294, 292 (M^+).

[00130] Хлортетрафторид 2,3,4,5,6-пентафторфенілсірки: Продукт (т.кип. 95-112 °C/100 мм Hg), одержаний в Експерименті 10, являв собою суміш 1.7:1 транс- і цис-ізомерів хлортетрафториду 2,3,4,5,6-пентафторфенілсірки. Параметри ізомерів визначали за допомогою ^{19}F ЯМР: Транс-ізомер; ^{19}F ЯМР (CDCl_3) δ 144.10 (t, $J=26.0$ Гц, 4F, SF_4), -132.7 (m, 2F, 2,6-F), -146.6 (m, 1F, 4-F), -158.9 (m, 2F, 3,5-F); ^{13}C ЯМР (CDCl_3) δ 143.5 (dm, $J=265.2$ Гц), 141.7 (dm, $J=263.7$ Гц), 128.3 (m). Цис-ізомер; ^{19}F ЯМР (CDCl_3) δ 152.39 (квартет, $J=158.9$ Гц, 1F, SF), 124.32 (m, 2F, SF_2), 79.4 (m, 1F, SF), -132.7 (m, 2F, 2,6-F), -146.6 (m, 1F, 4-F), -158.9 (m, 2F, 3,5-F). Мас-спектр з високою роздільною здатністю суміші 1.7:1 транс- і цис-ізомерів; знайдено 311.923124 (15.5 %) (розрах. для $\text{C}_6^{37}\text{ClF}_9\text{S}$; 311.923604), знайдено 309.926404 (43.1 %) (розрах. для $\text{C}_6^{35}\text{ClF}_9\text{S}$; 309.926554).

[00131] Пентафторид 2,3,4,5,6-пентафторфенілсірки: т.кип. 135-137 °C; ^{19}F ЯМР (CDCl_3) δ 74.8 (m, 5F, SF_5), -133.4 (m, 2F, 2,6-F), -146.2 (m, 1F, 4-F), -158.6 (m, 2F, 3,5-F); ^{13}C ЯМР (CDCl_3) δ 143.6 (dm, $J=262.2$ Гц), 137.9 (dm, $J=253.6$ Гц), 126.7 (m). Мас-спектр з високою роздільною здатністю; знайдено 293.956492 (розрах. для $\text{C}_6\text{F}_{10}\text{S}$; 293.956104).

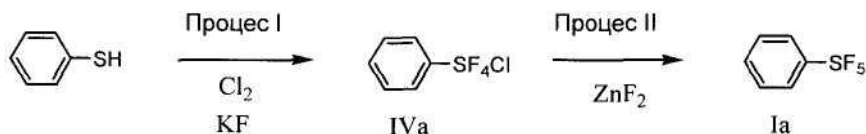
Приклад 11. Синтез пентафториду фенілсірки з дифенілдисульфідом і суміші фтороводню й піридину як джерела фториду в Процесі II



[00132] (Процес I) Хлортетрафторид фенілсірки з високим виходом приготувляли способом, однаковим з описаним у Процесі I Прикладу 1.

[00133] (Процес II) У реакційну посудину, виготовлену із фторполімеру, завантажували 341 мг (1.54 ммоль) хлортетрафториду транс-фенілсірки, і при кімнатній температурі додавали 0.5 мл суміші приблизно 70 мас. % фтороводню й приблизно 30 мас. % піридину. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 1 години й нагрівали при 50 °C протягом 3 годин. Після завершення реакції, реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури. Дослідження реакційної суміші за допомогою ^{19}F -ЯМР показувало, що пентафторид фенілсірки одержували з виходом 93 %.

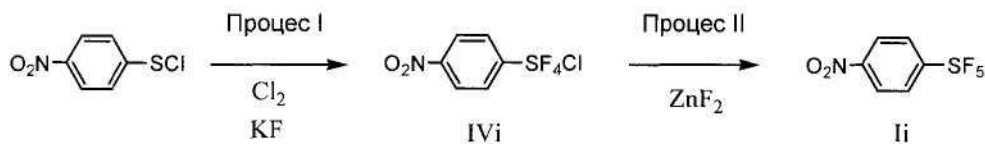
Приклад 12. Синтез пентафториду фенілсірки з тіофенолу як сполуки арилсірки формули (IIb)



[00134] (Процес I) У суміш, яка перемішується, 10.0 г (90.8 ммоль) тіофенолу та 47.5 г (0.817 моль) сухого KF в 100 мл сухого ацетонітрилу при 6~10 °C зі швидкістю потоку 27 мл/хв пропускали хлор (Cl_2). Хлор пропускали протягом 3.7 год., і загальна кількість хлору, яка пройшла, становила 10.2 л (0.445 моль). Потім до реакційної суміші додавали 10 мл 1,1,2-трихлортрифторетану, реакційну суміш фільтрували. Після видалення розчинника у вакуумі, одержували хлортетрафторид фенілсірки (16.6 г, 83 %) у вигляді світлої зелено-коричневої рідини. Фізичні властивості й спектральні дані продукту показані в Прикладі 1. Продукт є транс-ізомером.

[00135] (Процес II) Хлортетрафторид фенілсірки, одержаний у згаданому вище Процесі I, можна ввести в реакцію з ZnF_2 за методикою, однаковою з описаною в Процесі II Прикладу 1, одержуючи пентафторид фенілсірки з гарним виходом.

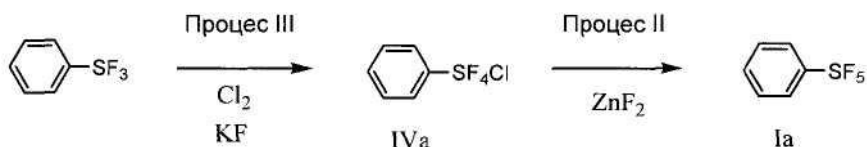
Приклад 13. Синтез пентафториду п-нітрофенілсірки з п-нітробензолсульфенілхлориду як сполуки арилсірки формули (IIb)



[00136] (Процес I) У суміш, яка перемішується, 5.00 г (26.4 ммоль) п-нітробензолсульфенілхлориду та 15.3 г (264 ммоль) сухого KF в 40 мл сухого ацетонітрилу при 5~11 °С зі швидкістю потоку 37 мл/хв пропускали хлор (Cl₂). Загальна кількість хлору, яка пройшла, становила 2.54 л (113 ммоль). Потім до реакційної суміші додавали 5 мл 1,1,2-трихлортрифторетану, реакційну суміш фільтрували. Після видалення розчинника у вакуумі, одержували хлортетрафторид п-нітрофенілсірки (4.69 г, 76 %) у вигляді твердої речовини. Фізичні властивості й спектральні дані продукту показані в Прикладі 7. Продукт є транс-ізомером.

[00137] (Процес II) хлортетрафторид п-нітрофенілсірки, одержаний у згаданому вище Процесі I, можна ввести в реакцію з ZnF₂ за методикою, однаковою з описаною в Процесі II Прикладу 7, одержуючи пентафторид п-нітрофенілсірки з гарним виходом.

Приклад 14. Синтез пентафториду фенілсірки із трифториду фенілсірки



[00138] (Процес III) У суміш, яка перемішується, 5.00 г (30.1 ммоль) трифториду фенілсірки та 8.74 г (150 ммоль) сухого KF в 20 мл сухого ацетонітрилу при 6~9 °С зі швидкістю потоку 34 мл/хв пропускали хлор (Cl₂). Хлор пропускали протягом 43 хв, і загальна кількість хлору, яка пройшла, становила 1.47 л (65.5 ммоль). Потім до реакційної суміші додавали 3 мл 1,1,2-трихлортрифторетану, реакційну суміш фільтрували. Після видалення розчинника у вакуумі, одержували хлортетрафторид фенілсірки (5.62 г, 84 %) у вигляді безбарвної рідини. Фізичні властивості й спектральні дані продукту показані в Прикладі 1. Продукт є транс-ізомером.

[00139] (Процес II) Хлортетрафторид фенілсірки, одержаний у згаданому вище Процесі III, можна ввести в реакцію з ZnF₂ за методикою, однаковою з описаною в Процесі II Прикладу 1, одержуючи пентафторид фенілсірки з гарним виходом.

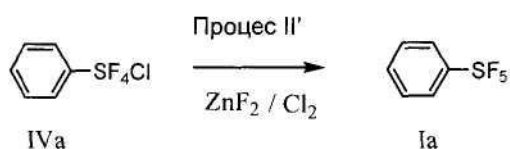
Приклад 15. Реакція хлортетрафториду фенілсірки й ZnF₂ у повільному потоці хлору (присутність галогену)



(Процес II'') транс-Хлортетрафторид фенілсірки (транс-PhSF₄Cl), використаний у цьому Процесі, приготувляли з високими виходами за допомогою Процесу I або III, як показано за допомогою Прикладів 1, 11, 12 або 14. У камері з осушеною атмосферою, в 50 мл реакційну посудину, виготовлену із фторполімеру, завантажували 10.0 г (0.045 моль) транс-PhSF₄Cl і 2.8 г (0.027 моль) сухого ZnF₂. Реакційну посудину виймали з камери з осушеною атмосферою й з'єднували із системою подачі газу. Реакційну суміш, під час додавання газу Cl₂ у реакційну посудину зі швидкістю 4.6 мл/хв, повільно нагрівали до 120 °С. Хід реакції контролювали за допомогою ¹⁹F ЯМР. Через 40 хвилин при 120 °С, була виявлена присутність у реакційній суміші трьох головних сполук (транс-PhSF₄Cl, цис-PhSF₄Cl, і пентафторид фенілсірки (PhSF₅)). Мольне відношення транс-PhSF₄Cl: цис-PhSF₄Cl: PhSF₅ становило 0.5: 3.3: 100. Після додаткових 60 хвилин при 120 °С, транс- і цис-PhSF₄Cl зникали, і за допомогою ¹⁹F ЯМР виявлявся винятково

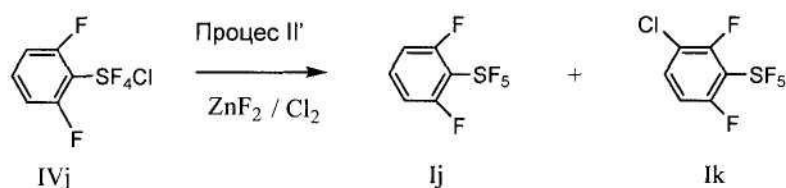
PhSF₅. Реакцію завершували в межах 1.7 год. при 120°C. Потім, протягом 0.5 год. пропускали N₂ (5.4 мл/хв), дослідження реакційної суміші за допомогою ¹⁹F ЯМР, використовуючи бензотрифторид як стандарт, показувало, що пентафторид фенілсірки одержували з виходом 92 %. Цей експеримент показував, що реакція дуже прискорюється за присутності хлору, а продукт одержують із високим виходом. Цей експеримент також показував, що шляхом ізомеризації транс-PhSF₄Cl як проміжний продукт утворюється цис-PhSF₄Cl, а цис-PhSF₄Cl перетворюється на продукт, PhSF₅.

Приклад 16. Реакція хлортетрафториду фенілсірки та ZnF₂ у швидкому потоці хлору (присутність галогену)



[00140] (Процес II'') транс-Хлортетрафторид фенілсірки (транс-PhSF₄Cl), використаний у цьому Процесі, приготували з високими виходами за допомогою Процесу I або III, як показано за допомогою Прикладів 1, 11, 12 або 14. У камері з осушеною атмосферою, в 50 мл реакційну посудину, виготовлену із фторполімеру, завантажували 10.0 г (0.045 моль) транс-PhSF₄Cl і 2.8 г (0.027 моль) сухого ZnF₂. Реакційну посудину виймали з камери з осушеною атмосферою й з'єднували із системою подачі газу. Реакційну суміш, під час додавання газу Cl₂ у реакційну посудину зі швидкістю 23 мл/хв, повільно нагрівали до 120 °C. Хід реакції контролювали за допомогою ¹⁹F ЯМР. Через 45 хвилин при 120°C, була виявлена присутність у реакційній суміші трьох головних сполук (транс-PhSF₄Cl, цис-PhSF₄Cl, і пентафторид фенілсірки (PhSF₅)). Мольне відношення транс-PhSF₄Cl: цис-PhSF₄Cl: PhSF₅ становило 18: 83: 100. Після додаткових 45 хвилин при 120°C, транс- і цис-PhSF₄Cl зникали, і за допомогою ¹⁹F ЯМР виявлявся винятково PhSF₅. Реакцію завершували за приблизно 1.5 год. при 120°C. Потім, протягом 1 год. пропускали N₂ (26.9 мл/хв), дослідження реакційної суміші за допомогою ¹⁹F ЯМР, використовуючи бензотрифторид як стандарт, показувало, що пентафторид фенілсірки одержували з виходом 83 %. Цей експеримент показував, що реакція дуже прискорюється за присутності хлору, а продукт одержують із високим виходом. Цей експеримент добре показував, що шляхом ізомеризації транс-PhSF₄Cl як проміжний продукт утворюється цис-PhSF₄Cl, а цис-PhSF₄Cl перетворюється на продукт, PhSF₅.

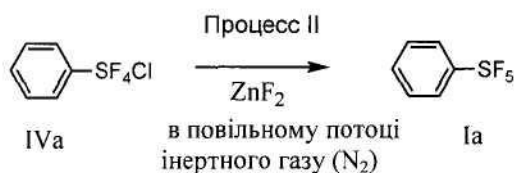
Приклад 17. Реакція хлортетрафториду 2,6-дифторфенілсірки та ZnF₂ у потоці хлору (присутність галогену)



[00141] (Процес II'') Суміш 6:1 транс- і цис-хлортетрафториду 2,6-дифторфенілсірки, використану в цьому Процесі, приготували з високими виходами за допомогою Процесу I або III, як показано за допомогою Прикладу 8. У камері з осушеною атмосферою, в 100 мл реакційну посудину, виготовлену із фторполімеру, завантажували 13.03 г (0.126 моль) сухого ZnF₂. Реакційну посудину виймали з камери з осушеною атмосферою й з'єднували із системою подачі газу. Після продування азотом, у реакційну посудину зі швидкістю 15 мл/хв починали подавати Cl₂, а реакційну посудину нагрівали до температури 130-140 °C, при якій починали додавання 32.36 г (0.126 моль) суміші транс- і цис-хлортетрафториду 2,6-дифторфенілсірки. Загалом, протягом 1 год. додавали 32.36 г (0.126 моль) суміші транс- і цис-хлортетрафториду 2,6-дифторфенілсірки. Після цього, нагрівання й потік хлору зберігали протягом додаткових 3 годин. На цій стадії, ЯМР дослідження реакційної суміші показувало, що вихідні речовини (транс- і цис-хлортетрафторид 2,6-дифторфенілсірки) були витрачені, а пентафторид 2,6-дифторфенілсірки й пентафторид 3-хлор-2,6-дифторфенілсірки утворювалися в молярному відношенні 63: 37. Реакційну суміш потім екстрагували пентаном і промивали водним розчином карбонату натрію.

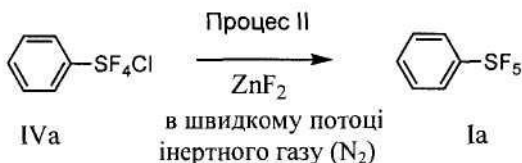
Екстракт сушили сухим Na_2SO_4 , фільтрували, і концентрували з одержанням залишку, який дистилювали при зниженому тиску з одержанням чотирьох фракцій продукту в діапазоні температур кипіння 75–120 °C при 110 мм Hg. Перші три фракції (у сумі 15.37 г) являли собою суміш 1:1 (згідно ГХ) пентафториду 2,6-дифторфенілсірки й пентафториду 3-хлор-2,6-дифторфенілсірки. Кінцева фракція (четверта фракція, т. кип. 112–120 °C/110 мм Hg) містила 6.22 г пентафториду 3-хлор-2,6-дифторфенілсірки (93 % чистота, визначена за допомогою ГХ). Спектральні дані пентафториду 3-хлор-2,6-дифторфенілсірки були такими, як викладено нижче; ^{19}F ЯМР (CDCl_3) δ 77. 9-75.7 (m, 1F, SF), 73.2-72.5 (m, 4F, SF_4), -103.3 (m, 1F), -105.2 (m, 1F); ^1H ЯМР (CDCl_3) δ 7.60 (m, 1H), 7.04 (m, 1H); мас-спектр із високою розподільчою здатністю, знайдено 275.942071 (36.0 %) (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_2^{37}\text{ClF}_7\text{S}$; 275.942447), знайдено 273.945943 (100 %) (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_2^{35}\text{ClF}_7\text{S}$; 273.945397). Інший продукт, пентафторид 2,6-дифторфенілсірки, ідентифікували за допомогою даних, одержаних у Прикладі 8 (Процес II).

Приклад 18. Реакція хлортетрафториду фенілсірки й ZnF_2 у повільному потоці інертного газу (азот)



[00142] (Процес II) транс-Хлортетрафторид фенілсірки (транс- PhSF_4Cl), використаний у цьому Процесі, приготувляли з високими виходами за допомогою Процесу I або III, як показано за допомогою Прикладів 1, 11, 12 або 14. У камері з осушеною атмосферою, в 50 мл реакційну посудину, виготовлену із фторполімеру, завантажували 10.0 г (0.045 моль) транс- PhSF_4Cl і 2.8 г (0.027 моль) сухого ZnF_2 . Реакційну посудину виймали з камери з осушеною атмосферою й з'єднували із системою подачі газу. Реакційну суміш повільно нагрівали до 120 °C у текучому зі швидкістю 5.4 мл/хв N_2 . Реакційна суміш змінювала колір з безбарвного на світло-жовтий, рожевий, і, в остаточному підсумку, коричневий протягом приблизно 30 хвилин. Реакційну суміш перемішували при 120°C у текучому N_2 протягом 5 год. Після охолодження до кімнатної температури, реакційну суміш аналізували за допомогою ^{19}F ЯМР. У реакційній суміші були присутні три головні сполуки (транс- PhSF_4Cl , цис- PhSF_4Cl і PhSF_5). Відношення транс- PhSF_4Cl : цис- PhSF_4Cl : PhSF_5 становило 15: 20: 100. До реакційної суміші додавали PhCF_3 (1.0 г) і за допомогою ЯМР визначали вихід кожної сполуки. Вихід транс- PhSF_4Cl становив 2.4 %, цис- PhSF_4Cl -14.6 %, і PhSF_5 -67.2 %. Реакція не завершилася протягом 5 год. при 120°C. Отже, цей експеримент показав, що реакція в потоці азоту уповільнювалася.

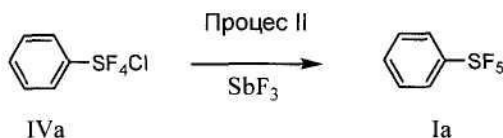
Приклад 19. Реакція хлортетрафториду фенілсірки та ZnF_2 у швидкому потоці інертного газу (азот)



[00143] (Процес II) транс-Хлортетрафторид фенілсірки (транс- PhSF_4Cl), використаний у цьому Процесі, приготувляли з високими виходами за допомогою Процесу I або III, як показано за допомогою Прикладів 1, 11, 12 або 14. У камері з осушеною атмосферою, в 50 мл реакційну посудину, виготовлену із фторполімеру, завантажували 10.0 г (0.045 моль) транс- PhSF_4Cl і 2.8 г (0.027 моль) сухого ZnF_2 . Реакційну посудину виймали з камери з осушеною атмосферою й з'єднували із системою подачі газу. Реакційну суміш повільно нагрівали до 120 °C у текучому зі швидкістю 26.9 мл/хв N_2 . Реакційна суміш змінювала колір з безбарвного на світло-жовтий, рожевий, і, в остаточному підсумку, коричневий протягом приблизно 30 хвилин. Реакційну суміш перемішували при 120°C у текучому N_2 протягом 5 год. Після охолодження до кімнатної температури, реакційну суміш аналізували за допомогою ^{19}F ЯМР. У реакційній суміші були присутні три головні сполуки (транс- PhSF_4Cl , цис- PhSF_4Cl і PhSF_5). Відношення транс- PhSF_4Cl : цис- PhSF_4Cl : PhSF_5 становило 22: 117: 100. До реакційної суміші додавали PhCF_3 (2.8 г) і за

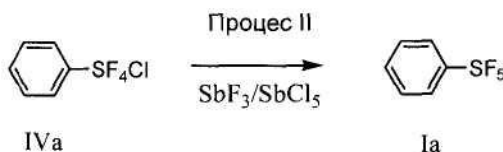
допомогою ^{19}F ЯМР визначали вихід кожної сполуки. Вихід транс- PhSF_4Cl становив 6.7 %, цис- PhSF_4Cl становив 42.1 %, і PhSF_5 становив 38.4 %. Реакція не завершилася протягом 5 год. при 120°C , і перетворення PhSF_4Cl на PhSF_5 було нижче, ніж у Прикладі 18. Ця реакція показала, що реакція у швидкому потоці азоту уповільнювалася більше, ніж реакція в повільному потоці азоту. У тому і іншому випадку, потік інертного газу здійснює інгібуючу дію на вихід реакції.

Приклад 20. Синтез пентафториду фенілсірки шляхом використання SbF_3 як джерела фториду



[00144] (Процес II) транс-Хлортетрафторид фенілсірки, використаний у цьому Процесі, приготувляли з високими виходами за допомогою Процесу I або III, як показано за допомогою Прикладів 1, 11, 12 або 14. У камері з осушеною атмосферою, у реакційну посудину, виготовлену із фторполімеру, завантажували 1.0 г (4.54 ммоль) транс-хлортетрафториду фенілсірки й 0.397 г (2.22 ммоль) сухого SbF_3 . Реакційну посудину виймали з камери з осушеною атмосферою й оснащали балоном, наповненим N_2 . Суміш перемішували при 80°C протягом 5 годин. Дослідження реакційної суміші за допомогою ^{19}F -ЯМР методу показувало, що пентафторид фенілсірки одержували з виходом 33 %.

Приклад 21. Синтез пентафториду фенілсірки шляхом використання суміші SbF_3 (джерело фториду) і SbCl_5 (сполука, яка активує джерело фториду) як джерела фториду



[00145] (Процес II) транс-Хлортетрафторид фенілсірки, використаний у цьому Процесі, приготувляли з високими виходами за допомогою Процесу I або III, як показано за допомогою Прикладів 1, 11, 12 або 14. У камері з осушеною атмосферою, у реакційну посудину, виготовлену із фторполімеру, завантажували 1.0 г (4.54 ммоль) транс-хлортетрафториду фенілсірки, 0.349 г (2.01 ммоль) SbF_3 , слідові кількості SbCl_5 , і 2 мл сухого гексану. SbCl_5 являв собою сполуку, яка активує джерело фториду. SbCl_5 (сильна кислота Льюїса) може утворювати комплекс із SbF_3 з одержанням $\text{SbF}_2(\text{SbFCl}_5)$, який також може бути приготовлений за допомогою SbF_2Cl і SbFCl_4 , обидва з яких є джерелами фторидів, придатними до використання в даному винаході. Реакційну посудину виймали з камери з осушеною атмосферою й оснащали балоном, наповненим N_2 . Суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 3 днів. Дослідження реакційної суміші за допомогою ^{19}F -ЯМР показувало, що пентафторид фенілсірки одержували з виходом 54 %.

Приклад 22. Синтез пентафториду фенілсірки шляхом використання SnF_4 як джерела фториду



[00146] (Процес II) транс-Хлортетрафторид фенілсірки, використаний у цьому Процесі, приготувляли з високими виходами за допомогою Процесу I або III, як показано за допомогою Прикладів 1, 11, 12 або 14. У камері, у реакційну посудину, виготовлену із фторполімеру, завантажували 1.0 г (4.54 ммоль) транс-хлортетрафториду фенілсірки й 0.26 г (1.4 ммоль) сухого SnF_4 . Реакційну посудину виймали з камери з осушеною атмосферою й оснащали балоном, наповненим N_2 . Суміш перемішували при 80°C протягом 2 год. Дослідження реакційної суміші за допомогою ^{19}F -ЯМР показувало, що пентафторид фенілсірки одержували з

виходом 34 %.

Приклад 23. Синтез пентафториду фенілсірки шляхом використання TiF_4 як джерела фториду



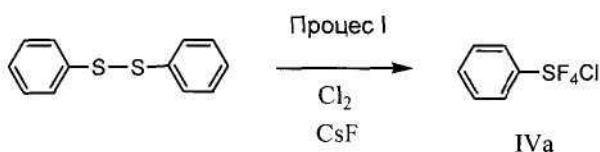
5

[00147] (Процес II) транс-Хлортетрафторид фенілсірки, використаний у цьому Процесі, приготували з високими виходами за допомогою Процесу I або III, як показано за допомогою Прикладів 1, 11, 12 або 14. У камері з осушеною атмосферою, у реакційну посудину, виготовлену із фторполімеру, завантажували 1.0 г (4.54 ммоль) транс-хлортетрафториду фенілсірки й 0.17 г (1.4 ммоль) сухого TiF_4 . Реакційну посудину виймали з камери з осушеною атмосферою й оснащали балоном, наповненим N_2 . Суміш перемішували при 80°C протягом 16 год. Дослідження реакційної суміші за допомогою ^{19}F -ЯМР показувало, що пентафторид фенілсірки одержували з виходом 35 %.

10

15

Приклад 24. Синтез хлортетрафториду фенілсірки з дифенілдисульфід



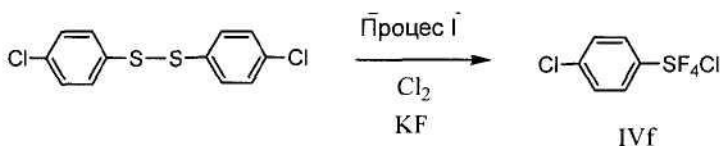
[00148] (Процес I) В 500 мл круглодонну колбу завантажували дифенілдисульфід (21.8 г, 0.1 моль), сухий CsF (243.2 г, 1.6 моль) і 200 мл сухого CH_3CN . Реакційну суміш прохолоджували на льодо/водяній бані, і барботували N_2 (18 мл/хв) протягом 0.5 год. Потім потік N_2 зупиняли, у реакційну суміш зі швидкістю 63 мл/хв протягом 4 год. барботували Cl_2 . Загальна кількість використаного Cl_2 становила 0.68 моль. Реакційну суміш потім нагрівали до кімнатної температури й перемішували протягом ночі. Потім через суміш протягом 2 год. барботували N_2 (18 мл/хв) для видалення надлишку хлору. Реакційну суміш фільтрували з 100 мл сухих гексанів у камері з осушеною атмосферою. Об'єднаний фільтрат упарювали у вакуумі, і залишок дистильовали при зниженому тиску з одержанням безбарвної рідини хлортетрафториду фенілсірки (36.3 г, 83 %). Фізичні властивості й спектральні дані продукту показані в Прикладі 1. Продукт є транс-ізомером.

20

25

30

Приклад 25. Синтез хлортетрафториду п-хлорфенілсірки з біс(п-хлорфеніл)дисульфід



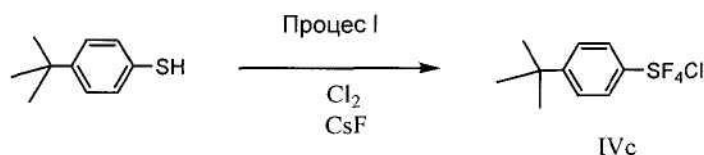
[00149] (Процес I) У суміш, яка перемішується, 25.0 г (87.0 ммоль) біс(п-хлорфеніл)дисульфід й 86.0 г (1.48 моль) сухого KF в 200 мл сухого ацетонітрилу при $5\text{--}8^\circ\text{C}$ зі швидкістю потоку 64 мл/хв пропускали хлор (Cl_2). Хлор пропускали протягом 3.5 год. і загальна кількість хлору, яка пройшла, становила 12.8 л (571 ммоль). Після цього, реакційну суміш фільтрували, та промивали сухим гексаном. Після видалення розчинника у вакуумі, одержували хлортетрафторид п-хлорфенілсірки (39.5 г, 88 %) у вигляді безбарвної рідини; т. кип. $65\text{--}66^\circ\text{C}/2$ мм Hg ; ^1H ЯМР (CDCl_3) δ 7.38 (d, 2H, $J=9.1$ Гц), 7.65 (d, 2H, $J=9.1$ Гц); ^{19}F ЯМР (CDCl_3) 137.4 (s, 4F, SF_4Cl). Мас-спектр із високою розподільчою здатністю; знайдено 257.927507 (13.3 %) (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_4\text{S}^{37}\text{Cl}_2$; 257.928790), знайдено 255.930746 (68.9 %) (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_4\text{S}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$; 255.931740), знайдено 253.933767 (100.0 %) (розрах. для $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_4\text{S}^{35}\text{Cl}_2$; 253.934690). ЯМР показував, що одержаний хлортетрафторид п-хлорфенілсірки є транс-ізомером.

35

40

45

Приклад 26. Синтез хлортетрафториду п-(трет-бутил)фенілсірки з п-(трет-бутил)бензолтіолу



[00150] (Процес I) У суміш, яка перемішується, 10.0 г (60.2 ммоль) п-(трет-бутил)бензолтіолу й 91.6 г (602 ммоль) сухого CsF в 150 мл сухого ацетонітрилу при 5~10 °С зі швидкістю потоку 35 мл/хв пропускали хлор (Cl₂). Хлор пропускали протягом 3.5 год., і загальна кількість хлору, яка пройшла, становила 10.1 л (452 ммоль). Після цього, реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 24 год. Реакційну суміш фільтрували під сухим азотом. Після видалення розчинника при зниженому тиску, залишок дистильовали з одержанням 14 г (84 %) хлортетрафториду п-(трет-бутил)фенілсірки; т. кип. 98 °С/0.3 мм Hg; т. пл. 93 °С; ¹H ЯМР (CDCl₃) δ 1.32 (s, 9H, C(CH₃)₃), 7.43 (d, J=9.2 Гц, 2H, аромат.), 7.64 (d, J=9.2 Гц, 2H, аромат.); ¹⁹F ЯМР δ 138.3 (s, SF₄Cl). Мас-спектр із високою розподільчою здатністю; знайдено 278.034576 (8.8 %) (розрах. для C₁₀H₁₃³⁷ClF₄S; 278.033313), знайдено 276.037526 (24.7 %) (розрах. для C₁₀H₁₃³⁵ClF₄S; 276.036263). Елементний аналіз; Розрах. для C₁₀H₁₃ClF₄S; C, 43.40 %; H, 4.74 %. Знайдено; C, 43.69 %, H, 4.74 %. ЯМР показував, що одержаний хлортетрафторид п-(трет-бутил)фенілсірки є транс-ізомером.

Приклад 27. Синтез пентафториду фенілсірки із хлортетрафториду фенілсірки й ZnF₂



[00151] (Процес II або II'') У камері з осушеною атмосферою, у реакційну посудину виготовлену із фторполімеру, завантажували 1.0 г (4.54 ммоль) транс-хлортетрафториду фенілсірки й 0.281 г сухого ZnF₂ (тверда речовина, т. пл. 872°С, т. кип. 1500°С). Реакційну посудину виймали з камери з осушеною атмосферою й оснащали балоном, наповненим N₂. Суміш нагрівали при 80°С протягом 20 год. Дослідження реакційної суміші за допомогою ¹⁹F-ЯМР показувало, що пентафторид фенілсірки одержували з виходом 85 %.

Приклад 28. Синтез пентафториду фенілсірки із хлортетрафториду фенілсірки та ZnF₂



[00152] (Процес II або II'') У камері з осушеною атмосферою, у реакційну посудину виготовлену із фторполімеру, завантажували 1.0 г (4.54 ммоль) транс-хлортетрафториду фенілсірки й 0.28 г (2.7 ммоль) сухого ZnF₂ (тверда речовина, т. пл. 872°С, т. кип. 1500°С). Реакційну посудину виймали з камери з осушеною атмосферою й оснащали балоном, наповненим N₂. Суміш нагрівали при 120°С протягом 4 год. Дослідження реакційної суміші за допомогою ¹⁹F-ЯМР показувало, що пентафторид фенілсірки одержували з виходом 88 %.

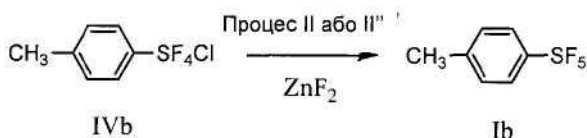
Приклад 29. Синтез пентафториду фенілсірки із хлортетрафториду фенілсірки й CuF₂



[00153] (Процес II або II'') У камері з осушеною атмосферою, у реакційну посудину виготовлену із фторполімеру, завантажували 1.0 г (4.54 ммоль) транс-хлортетрафториду

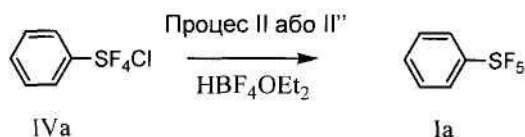
фенілсірки й 0.284 г (2.79 ммоль) сухого CuF_2 (тверда речовина, т. пл. $\sim 785^\circ\text{C}$). Реакційну посудину виймали з камери з осушеною атмосферою й оснащали балоном, наповненим N_2 . Суміш нагрівали при 80°C протягом 22 год. Дослідження реакційної суміші за допомогою ^{19}F -ЯМР показувало, що пентафторид фенілсірки одержували з виходом 57 %.

- 5 Приклад 30. Синтез пентафториду п-метилфенілсірки із хлортетрафториду п-метилфенілсірки й ZnF_2



- 10 [00154] (Процес II або II'') У камері з осушеною атмосферою, у реакційну посудину виготовлену із фторполімеру, завантажували 1.01 г (4.26 ммоль) транс-хлортетрафториду п-метилфенілсірки й 0.266 г (2.57 ммоль) сухого ZnF_2 (тверда речовина, т. пл. 872°C , т. кип. 1500°C). Реакційну посудину виймали з камери з осушеною атмосферою й оснащали балоном, наповненим N_2 . Суміш нагрівали при 80°C протягом 16 год. Дослідження реакційної суміші за допомогою ^{19}F -ЯМР показувало, що пентафторид п-метилфенілсірки одержували з виходом 79 %.

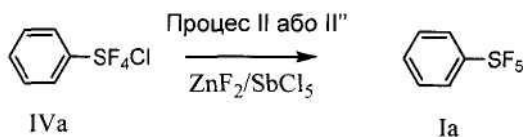
15 Приклад 31. Синтез пентафториду фенілсірки із хлортетрафториду фенілсірки та діетиленфториду HBF_4



20

- (Процес II або II'') У камері з осушеною атмосферою, у реакційну посудину, виготовлену із фторполімеру, завантажували 1.0 г (4.5 ммоль) транс-хлортетрафториду фенілсірки (транс- PhSF_4Cl) і 4.5 мл сухого метиленхлориду. Реакційну посудину виймали з камери з осушеною атмосферою й оснащали балоном, наповненим азотом. У розчин повільно додавали діетиленфторат HBF_4 (рідина) (HBF_4OEt_2) (0.88 г, 0.74 мл, 5.4 ммоль). Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі. Хід реакції контролювали за допомогою ^{19}F ЯМР. Через 7 год. у реакційній суміші були присутні три головні сполуки (транс- PhSF_4Cl , цис- PhSF_4Cl і PhSF_5). Відношення транс- PhSF_4Cl : цис- PhSF_4Cl : PhSF_5 становило 156: 716: 100. Через 21 год. відношення транс- PhSF_4Cl : цис- PhSF_4Cl : PhSF_5 змінювалося на 3: 6: 100. Дослідження реакційної суміші за допомогою ^{19}F -ЯМР показувало, що пентафторид фенілсірки (PhSF_5) одержували з виходом 40 %.

- 30 Приклад 32. Синтез пентафториду фенілсірки із хлортетрафториду фенілсірки шляхом використання суміші ZnF_2 (джерело фториду) і SbCl_5 (сполука, яка активує джерело фториду) як джерела фториду

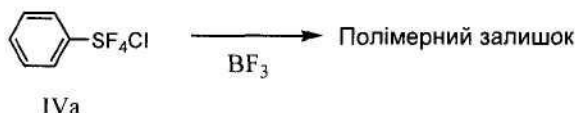


- 40 У камері з осушеною атмосферою, у реакційну посудину, виготовлену із фторполімеру, завантажували сухий гептан (5 мл) і ZnF_2 (тверда речовина) (0.84, 8.2 ммоль), і до суміші додавали SbCl_5 (рідина) (0.41 г, 0.17 мл, 1.36 ммоль). До одержаної суміші повільно додавали транс-хлортетрафторид фенілсірки (транс- PhSF_4Cl) (3.0 г, 13.6 ммоль). Реакційну посудину виймали з камери з осушеною атмосферою й оснащали балоном, наповненим азотом. SbCl_5 являв собою сполуку, яка активує джерело фториду. SbCl_5 (сильна кислота Льюїса) може утворювати комплекс із ZnF_2 з одержанням $\text{ZnF}(\text{SbFCl}_5)$, який також може бути приготовлений за допомогою ZnFCl і SbFCl_4 , обидва з яких є джерелами фторидів, придатними до використання в даному винаході. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі. Хід

45

реакції контролювали за допомогою ^{19}F ЯМР. Через 10 хв., відношення транс- PhSF_4Cl : цис- PhSF_4Cl : PhSF_5 становило 385: 0: 100. Через 90 хв., відношення транс- PhSF_4Cl : цис- PhSF_4Cl : PhSF_5 змінювалося на 63: сліди: 100. Через 180 хв., відношення транс- PhSF_4Cl : цис- PhSF_4Cl : PhSF_5 змінювалося на 34: сліди: 100. Через 17 год., відношення транс- PhSF_4Cl : цис- PhSF_4Cl : PhSF_5 змінювалося на 18: 2: 100. Дослідження реакційної суміші за допомогою ^{19}F -ЯМР показувало, що пентафторид фенілсірки (PhSF_5) одержували з виходом 53 %. Невелика кількість вихідного транс- PhSF_4Cl (9.4 %) залишалася.

Приклад 33. Реакція хлортетрафториду фенілсірки й газоподібного BF_3 (Порівняльний приклад)



[00155] У реакційну посудину, виготовлену зі сталі, завантажували 1.0 г (4.5 ммоль) транс-хлортетрафториду фенілсірки, і охолоджували на бані сухий лід-ацетон. Реакційну посудину вакуумували за допомогою вакуумної помпи й у неї, доти, поки тиск не досяг 18 фунтів на квадратний дюйм, вводили газоподібний трифторид бору (BF_3 ; температура кипіння становить -100°C при тиску 1 атм). Реакційну суміш потім нагрівали до кімнатної температури й залишали стояти протягом 3 днів. У цей час, тиск підвищували до 100 фунтів на квадратний дюйм додатковою кількістю газоподібного BF_3 . Після завершення реакції, було знайдено, що вся реакційна суміш перетворилася на твердий залишок. Пентафторид фенілсірки виявлений не був.

Приклад 34. Реакція хлортетрафториду фенілсірки й газоподібного BF_3 у метиленхлориді (Порівняльний приклад)

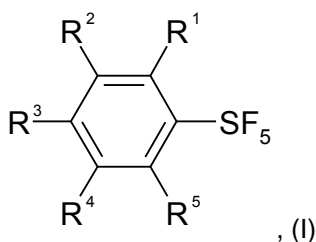
[00156] У реакційну посудину, виготовлену зі сталі, завантажували 1.42 г (6.44 ммоль) транс-хлортетрафториду фенілсірки й 6.4 мл сухого метиленхлориду, і охолоджували до приблизно -100°C шляхом використання бані з рідкого азоту. Реакційну посудину вакуумували за допомогою вакуумної помпи, і в реакційну посудину, доти, поки тиск не досяг 80 фунтів на квадратний дюйм, вводили газоподібний трифторид бору BF_3 (температура кипіння дорівнює -100°C при тиску 1 атм). Реакційну суміш нагрівали до кімнатної температури й залишали стояти протягом 5 годин. У цей час, тиск підвищували до 100 фунтів на квадратний дюйм додатковою кількістю газоподібного BF_3 . Дослідження реакційної суміші за допомогою ^{19}F -ЯМР показувало, що пентафторид фенілсірки одержували з виходом 28 %.

[00157] Приклади 33 і 34 підтверджували повідомлення Оу і ін., якими було встановлено, що хлортетрафторид фенілсірки повільно переходить у пентафторид фенілсірки при пропущенні трифториду бору (температура кипіння -100°C при тиску 1 атм) через розчин хлортетрафториду фенілсірки в дейтерієвому метиленхлориді (див. Can. J. Chem., т. 75, сс. 1878-1884). Однак, як показано в цьому документі, вихід є дуже низьким або бажаний продукт, через протікання небажаної полімеризації, не утворюється зовсім. Приклади 33 і 34 показують вигідність даного винаходу над традиційним у даній галузі методом одержання з використанням газоподібного фториду, такого як трифторид бору, температура кипіння якого дорівнює -100 °C при тиску 1 атм. У даному винаході переважно використовуються фториди, які являють собою рідини або тверді речовини, принаймні, при 0 °C і тиску 1 атм, а не газоподібний реагент. Рідка або тверда речовина є кращою, тому що вона є легкою у використанні й реагує більш повно, ніж газоподібний реагент. До того ж, хоча й показана можливість здійснення реакції з реагентом Оу і ін., при атмосферному тиску, був би потрібен високий тиск для протікання реакції при помітній швидкості з необхідною й мінімальною кількістю реагенту.

[00158] У той час як винахід був докладно показаний і описаний з посиланням на множини варіантів здійснення, спеціалісти в даній галузі техніки повинні розуміти, що різні варіанти, розкриті тут, можуть бути змінені в частині форми й деталей здійснення, без відхилення від суті та обсягу винаходу, і що розкриті тут різні варіанти здійснення не призначені для обмеження обсягу домагань.

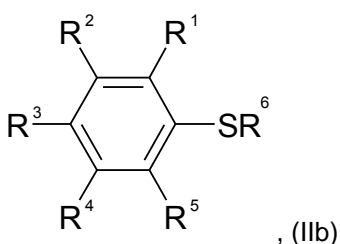
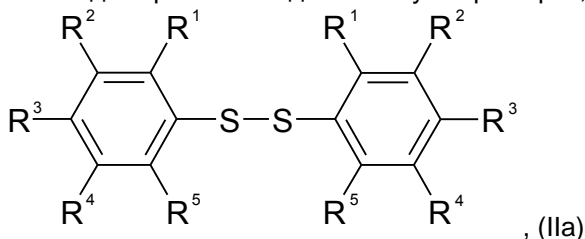
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб приготування пентафториду арилсірки, який має формулу (I), як представлено нижче:



спосіб включає:

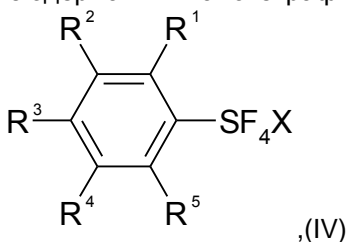
взаємодію принаймні однієї сполуки арилсірки, яка має формулу (IIa) або формулу (IIb):



з галогеном, вибраним із групи, яка складається із хлору, броду, йоду й міжгалогідних сполук, і сіллю фтору, яка має формулу (III):

M^+F^- , (III)

з одержанням галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV):



і взаємодію одержаного галотетрафториду арилсірки із джерелом фториду з одержанням пентафториду арилсірки;

де: R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 кожний незалежно означає атом водню, атом галогену, заміщену або незаміщену алкілну групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену арильну групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, нітрогрупу, ціаногрупу, заміщену або незаміщену алкансульфонільну групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену аренсульфонільну групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену арилокси групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену ацилокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкансульфонілокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену аренсульфонілокси групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкоксикарбонільну групу, яка має від 2 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену арилоксикарбонільну групу, яка має від 7 до 30 атомів вуглецю, заміщену карбамоїлну групу, яка має від 2 до 18 атомів вуглецю, заміщену аміногрупу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, або групу SF_5 ;

R^6 означає атом водню, силільну групу, атом металу, залишок амонію, залишок фосфонію або атом галогену;

M означає атом металу, залишок амонію або залишок фосфонію; і

X означає атом хлору, атом броду або атом йоду.

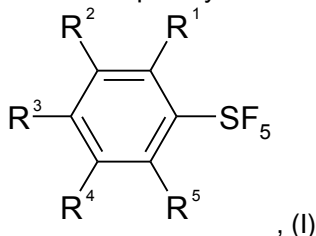
2. Спосіб за п. 1, де галоген, взаємодіючий принаймні з однією сполукою арилсірки, являє собою хлор (Cl_2).

3. Спосіб за п. 1, де сіль фтору, яка має формулу (III), являє собою фторид лужного металу.

4. Спосіб за п. 1, де джерело фториду являє собою принаймні один представник, вибраний із групи, яка складається із фторидів типових елементів Періодичної системи, фторидів перехідних елементів Періодичної системи і сумішей або сполук між ними або з цих фторидів типових елементів і/або перехідних елементів, і сумішей, солей або комплексів цих фторидів з органічними молекулами.

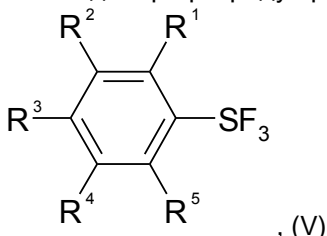
5. Спосіб за п. 1, у якому реакцію одержаного галотетрафториду арилсірки із джерелом фториду здійснюють за присутності галогену, вибраного із групи, яка включає хлор, бром, йод і міжгалоїдні сполуки, з одержанням пентафториду арилсірки.

6. Спосіб приготування пентафториду арилсірки, який має формулу (I):



спосіб включає:

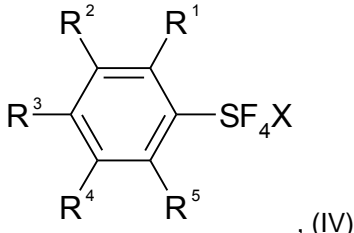
взаємодію трифториду арилсірки, який має формулу (V):



з галогеном, вибраним із групи, яка складається із хлору, броду, йоду й міжгалоїдних сполук, і сіллю фтору, яка має формулу (III):

M^+F^- , (III)

з одержанням галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV):



і взаємодію одержаного галотетрафториду арилсірки із джерелом фториду з одержанням пентафториду арилсірки;

де: R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 кожний незалежно означає атом водню, атом галогену, заміщену або незаміщену алкільну групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену арильну групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, нітрогрупу, ціаногрупу, заміщену або незаміщену алкансульфонільну групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену аренсульфонільну групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену арилокси групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену ацилокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкансульфонілокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену аренсульфонілокси групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкоксикарбонільну групу, яка має від 2 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену арилоксикарбонільну групу, яка має від 7 до 30 атомів вуглецю, заміщену карбамоїльну групу, яка має від 2 до 18 атомів вуглецю, заміщену аміногрупу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, або групу SF_5 ;

M означає атом металу, залишок амонію або залишок фосфонію; і

X означає атом хлору, атом броду або атом йоду.

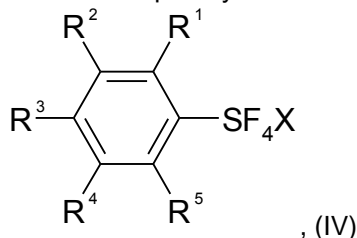
7. Спосіб за п. 6, у якому галоген, взаємодіючий із трифторидом арилсірки, являє собою хлор (Cl_2).

8. Спосіб за п. 6, у якому сіль фтору, яка має формулу (III), являє собою фторид лужного металу.

9. Спосіб за п. 6, у якому джерело фториду являє собою принаймні один представник, вибраний із групи, яка складається із фторидів типових елементів Періодичної системи, фторидів перехідних елементів Періодичної системи і сумішей або сполук між ними або з цих фторидів типових елементів і/або перехідних елементів, і сумішей, солей або комплексів цих фторидів з органічними молекулами.

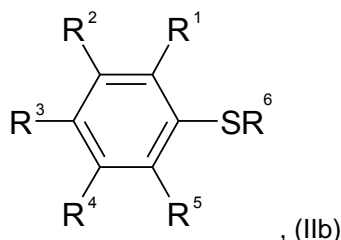
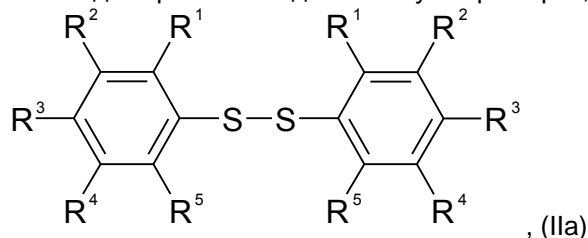
10. Спосіб за п. 6, у якому реакцію одержаного галотетрафториду арилсірки із джерелом фториду здійснюють за присутності галогену, вибраного із групи, яка включає хлор, бром, йод і міжгалоїдні сполуки, з одержанням пентафториду арилсірки.

11. Спосіб приготування галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV):



спосіб включає:

взаємодію принаймні однієї сполуки арилсірки, яка має формулу (IIa) або формулу (IIb):



15 з галогеном, вибраним із групи, яка складається із хлору, бром, йоду й міжгалоїдних сполук, і сіллю фтору, яка має формулу (III):

M^+F^- , (III)

з одержанням галотетрафториду арилсірки,

де: R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 кожний незалежно означає атом водню, атом галогену, заміщену або незаміщену алکیلну групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену арильну групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, нітрогрупу, ціаногрупу, заміщену або незаміщену алкансульфонільну групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену аренсульфонільну групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену ацилокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкансульфонілокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену аренсульфонілокси групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкоксикарбонільну групу, яка має від 2 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену арилоксикарбонільну групу, яка має від 7 до 30 атомів вуглецю, заміщену карбамоїлну групу, яка має від 2 до 18 атомів вуглецю, заміщену аміногрупу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, або групу SF_5 ;

R^6 означає атом водню, силільну групу, атом металу, залишок амонію, залишок фосфонію або атом галогену;

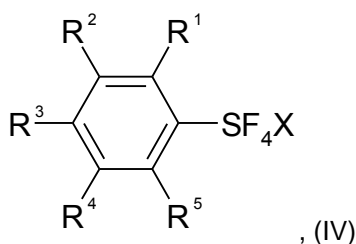
M означає атом металу, залишок амонію або залишок фосфонію; і

X означає атом хлору, атом бром, або атом йоду.

12. Спосіб за п. 11, у якому галоген, взаємодіючий принаймні з однією сполукою арилсірки, являє собою хлор (Cl_2).

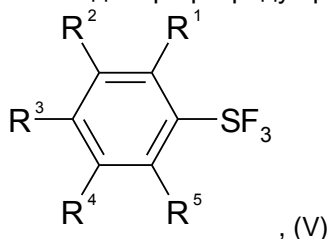
13. Спосіб за п. 11, у якому сіль фтору, яка має формулу (III), являє собою фторид лужного металу.

14. Спосіб приготування галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV):



спосіб включає:

взаємодію трифториду арилсірки, який має формулу (V):



- 5 з галогеном, вибраним із групи, яка складається із хлору, броду, йоду й міжгалогідних сполук, і сіллю фтору, яка має формулу (III):

M^+F^- , (III)

з одержанням галотетрафториду арилсірки,

де: R^1 , R^2 , R^3 , R^4 і R^5 кожний незалежно означає атом водню, атом галогену, заміщену або

- 10 незаміщену алکیلну групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену арильну групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, нітрогрупу, ціаногрупу, заміщену або незаміщену алкансульфонільну групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену аренсульфонільну групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену ацилокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкансульфонілокси групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену аренсульфонілокси групу, яка має від 2 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкоксикарбонільну групу, яка має від 7 до 30 атомів вуглецю, заміщену карбамоїльну групу, яка має від 2 до 18 атомів вуглецю, заміщену аміногрупу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, або групу SF_5 ;

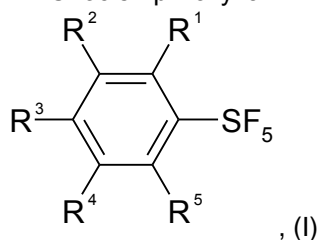
M означає атом металу, залишок амонію або залишок фосфонію; і

X означає атом хлору, атом броду або атом йоду.

15. Спосіб за п. 14, у якому галоген, взаємодіючий із трифторидом арилсірки, являє собою хлор (Cl_2).

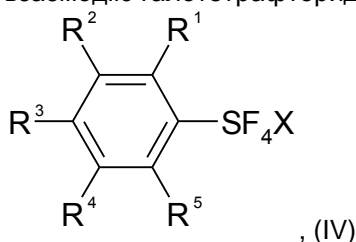
16. Спосіб за п. 14, у якому сіль фтору, яка має формулу (III), являє собою фторид лужного металу.

17. Спосіб приготування пентафториду арилсірки, який має формулу (I):



30 спосіб включає:

взаємодію галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV):



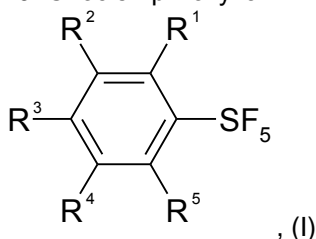
з джерелом фториду, де джерело фториду має точку кипіння приблизно 0 °C або вище при тиску 1 атм., з одержанням пентафториду арилсірки;

де: R¹, R², R³, R⁴ і R⁵ кожний незалежно означає атом водню, атом галогену, заміщену або незаміщену алکیلну групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену арильну групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, нітрогрупу, ціаногрупу, заміщену або незаміщену алкансульфонільну групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену аренсульфонільну групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену арилокси групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену ацилокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкансульфонілокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену аренсульфонілокси групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкоксикарбонільну групу, яка має від 2 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену арилоксикарбонільну групу, яка має від 7 до 30 атомів вуглецю, заміщену карбамоїльну групу, яка має від 2 до 18 атомів вуглецю, заміщену аміногрупу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, або групу SF₅; і

X означає атом хлору, атом броду або атом йоду.

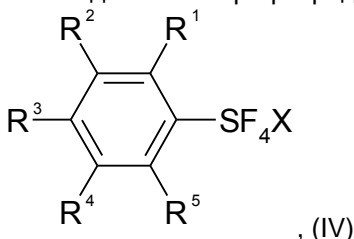
18. Спосіб за п. 17, у якому джерело фториду, температура кипіння якого при тиску 1 атм. становить 0 °C або вище, є принаймні одним представником, вибраним із групи, яка складається із фторидів типових елементів Періодичної системи, фторидів перехідних елементів Періодичної системи і сумішей або сполук між ними або з цих фторидів типових елементів і/або перехідних елементів, і сумішей, солей або комплексів цих фторидів з органічними молекулами.

19. Спосіб приготування пентафториду арилсірки, який має формулу (I):



спосіб включає:

взаємодію галотетрафториду арилсірки, який має формулу (IV):



з джерелом фториду за присутності галогену, вибраного із групи, яка включає хлор, бром, йод і міжгалогідні сполуки, з одержанням пентафториду арилсірки,

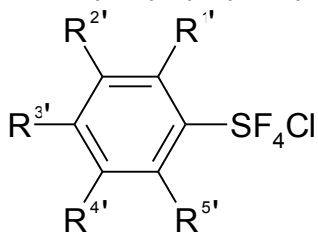
де: R¹, R², R³, R⁴ і R⁵ кожний незалежно означає атом водню, атом галогену, заміщену або незаміщену алکیلну групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену арильну групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, нітрогрупу, ціаногрупу, заміщену або незаміщену алкансульфонільну групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену аренсульфонільну групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену арилокси групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену ацилокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкансульфонілокси групу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену аренсульфонілокси групу, яка має від 6 до 30 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену алкоксикарбонільну групу, яка має від 2 до 18 атомів вуглецю, заміщену або незаміщену арилоксикарбонільну групу, яка має від 7 до 30 атомів вуглецю, заміщену карбамоїльну групу, яка має від 2 до 18 атомів вуглецю, заміщену аміногрупу, яка має від 1 до 18 атомів вуглецю, або групу SF₅; та

X означає атом хлору, атом броду або атом йоду.

20. Спосіб за п. 19, у якому джерело фториду являє собою принаймні один представник, вибраний із групи, яка складається із фторидів типових елементів Періодичної системи, фторидів перехідних елементів Періодичної системи і сумішей або сполук між ними або з цих

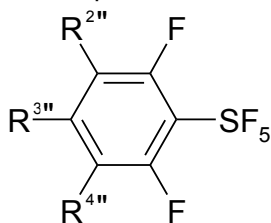
фторидів типових елементів і/або перехідних елементів, і сумішей, солей або комплексів цих фторидів з органічними молекулами.

21. Хлортетрафторид арилсірки, зображуваний формулою (IV'):



(IV')

- 5 де R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'} і R^{5'} кожний незалежно означає атом водню, атом галогену, лінійну або розгалужену алкільну групу, яка має від одного до чотирьох атомів вуглецю, або нітрогрупу; і де, коли R^{3'} означає атом водню, метильну групу, або нітрогрупу принаймні один з R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'} і R^{5'} означає атом галогену, лінійну або розгалужену алкільну групу, яка має від одного до чотирьох атомів вуглецю, або нітрогрупу.
- 10 22. Хлортетрафторид арилсірки за п. 21, вибраний із групи, яка складається з кожного ізомеру хлортетрафториду трет-бутилфенілсірки, кожного ізомеру хлортетрафториду фторфенілсірки, кожного ізомеру хлортетрафториду хлорфенілсірки, кожного ізомеру хлортетрафториду бромфенілсірки, кожного ізомеру хлортетрафториду дифторфенілсірки, кожного ізомеру хлортетрафториду трифторфенілсірки, і хлортетрафториду 2,3,4,5,6-пентафторфенілсірки.
- 15 23. Хлортетрафторид арилсірки за п. 21, який являє собою хлортетрафторид 4-трет-бутилфенілсірки, хлортетрафторид 4-фторфенілсірки, хлортетрафторид 2-фторфенілсірки, хлортетрафторид 4-хлорфенілсірки, хлортетрафторид 4-бромфенілсірки, хлортетрафторид 3-бромфенілсірки, хлортетрафторид 2,6-дифторфенілсірки, хлортетрафторид 2,4,6-трифторфенілсірки і хлортетрафторид 2,3,4,5,6-пентафторфенілсірки.
- 20 24. Фторований пентафторид арилсірки, зображуваний формулою (I'):



(I')

де принаймні один з R^{2''}, R^{3''} і R^{4''} означає атом фтору і інші замісники означають атом водню.

- 25 25. Фторований пентафторид арилсірки за п. 24, який являє собою пентафторид 2,3,4,5,6-пентафторфенілсірки, пентафторид 2,4,6-трифторфенілсірки, пентафторид 3-хлор-2,4,6-трифторфенілсірки або пентафторид 3-хлор-2,6-дифторфенілсірки.