

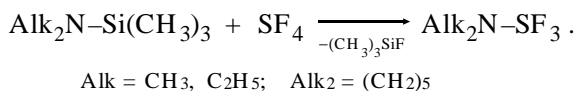
УДК 547.221+547.26'.11

В.Е. Пашинник, Л.М. Ягупольский, Ю.Г. Шермолович, Дж. Ши, Л.А. Алексеева,
Б.В. Куншенко, У. Маджумдер, М.И. Дронкина, М.М. Кремлев, К.И. Петко

АМИНОТРИФТОРСУЛЬФУРАНЫ С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ФТОРАЛКИЛЬНЫМИ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ГРУППИРОВКАМИ У АТОМА АЗОТА

Синтезированы аминотрифторсульфураны, содержащие у атома азота полифтораalkильные или гетероциклические остатки. Полученные соединения обладают большей термической стабильностью по сравнению с диэтиламиносератрифторидом (ДАСТ), что объясняется электроноакцепторным эффектом этих группировок и комплексобразованием свободной электронной пары кислорода, азота с атомом серы.

Первые представители диалкиламинотрифторсульфуранов — диметиламино-, диэтиламино- и пиперидинотрифторсульфураны были получены взаимодействием соответствующих N-триметилсилилдиалкиламинов с четырехфтористой серой в автоклаве [1—3]:

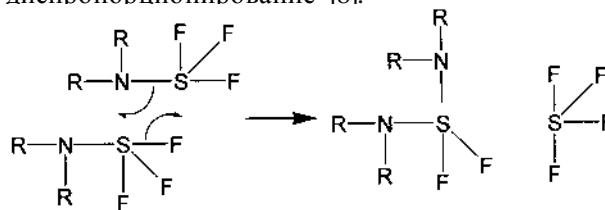


Нами был предложен более удобный препаративный метод получения этих соединений. Реакция четырехфтористой серы и N-триметилсилилдиалкиламинов проводилась в среде диэтилового эфира при температурах $-70 \div -60$ °С. По этому методу был получен один из наиболее термически стабильных диалкиламинотрифторсульфуранов — морфолинотрифторсульфуран [4].

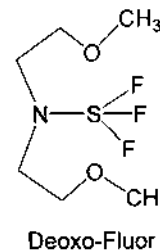
Диалкиламинотрифторсульфураны нашли широкое применение в органическом синтезе для замены различных функциональных групп на атоме фтора, в частности, гидроксильной группы в спиртах, карбонильной группы в альдегидах и кетонах [4, 5—7]. Во многих реакциях они проявляли более высокую активность, чем ранее применяемые для этих целей тетрафториды серы. Однако термическая стабильность диалкиламинотрифторсульфуранов по сравнению с SF₄ была значительно ниже. Они разлагались в реакционной смеси при температурах около 90 °С, а при более высоких температурах (140—170 °С) взрывообразно распадались.

Распад диалкиламинотрифторсульфуранов происходит вследствие диспропорционирования,

идущего с выделением четырехфтористой серы и образованием бис(диалкиламино)дифторсульфуранов. Легкость диспропорционирования зависит от плотности электронов на атомах фтора в группе SF₃ — чем она больше, тем легче проходит диспропорционирование [8]:



Мы предположили, что увеличение акцепторности алкильных групп у атома азота приведет к уменьшению отрицательного заряда на атомах фтора, что уменьшит их подвижность и, как следствие, увеличит термическую устойчивость диалкиламинотрифторсульфуранов. Можно было также ожидать, что заместители у атома азота диалкиламиногруппы, содержащие гетероатомы с неподеленной электронной парой, будут также стабилизировать диалкиламинотрифторсульфураны, экранируя и координируясь с электроннодефицитным атомом серы. Подтверждением этому предположению был синтез бис-(2-метоксиэтил)аминотрифторсульфурана (Deoxo-Fluor реагент), который оказался термически более устойчивым, чем ДАСТ и его аналоги [9].



Цель настоящей работы — синтез сульфуров, содержащих у атома азота более элект-

© В.Е. Пашинник, Л.М. Ягупольский, Ю.Г. Шермолович, Дж. Ши, Л.А. Алексеева, Б.В. Куншенко, У. Маджумдер, М.И. Дронкина, М.М. Кремлев, К.И. Петко, 2007

Т а б л и ц а 1

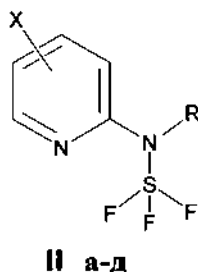
Результаты экспериментальных исследований аминотрифторметилсульфуранов I—III

Соединение	Выход, %	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C} / \text{мм рт.ст.}$	Найдено S, %	Брутто-формула	Вычислено S, %	Спектры ЯМР ^{19}F (δ , м.д.), CDCl_3
I а	71	30–32 / 10	15.77	$\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_6\text{NS}$	15.94	–77.77 с (3F, CF_3), 21.30 т (1F, SF_3), 62.15 д (2F, SF_2)
б	82	58–60 / 15	13.58	$\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_7\text{NS}$	13.75	–136.90 м (2F, CF_2H), –118.60 м (2F, CF_2), 20.07 т (1F, SF_3), 61.95 д (2F, SF_3)
в	67	42–43 / 0.3	9.58	$\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_{11}\text{NS}$	9.62	–136.84 м (4F, CF_2H), –118.42 м (4F, CF_2), 23.03 т (1F, SF_3), 67.22 д (2F, SF_3)
II а	87	43–45 / 0.01	15.92	$\text{C}_6\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_2\text{S}$	16.34	3.70 т (1F, SF_3), 63.40 д (2F, SF_3)
б	72	Не перегоняется	13.54	$\text{C}_6\text{H}_6\text{ClF}_3\text{N}_2\text{S}$	13.90	14.21 т (1F, SF_3), 68.80 д (2F, SF_3)
в	85	Не перегоняется	13.96	$\text{C}_6\text{H}_6\text{ClF}_3\text{N}_2\text{S}$	13.90	7.21 т (1F, SF_3), 63.70 д (2F, SF_3)
г	88	44–46 (т.пл.)	13.07	$\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	13.29	–4.53 т (1F, SF_3), 60.80 д (2F, SF_3)
д	87	Не перегоняется	11.39	$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2\text{S}$	11.52	–70.52 с (3F, CF_3), 18.72 т (1F, SF_3), 67.79 д (2F, SF_3)
III а	65	65–67 / 20	13.55	$\text{C}_4\text{H}_7\text{F}_6\text{NOS}$	13.87	–60.32 с (3F, CF_3), 28.17 т (1F, SF_3), 58.38 д (2F, SF_3)
б	55	29–31 / 0.1	9.76	$\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_9\text{NO}_2\text{S}$	9.74	–59.92 с (3F, CF_3), 28.11 т (1F, SF_3), 58.48 д (2F, SF_3)
в	70	77–79 / 20	11.22	$\text{C}_5\text{H}_7\text{F}_8\text{NOS}$	11.40	–90.91 с (2F, CF_2), –86.61 с (3F, CF_3), 28.02 т (1F, SF_3), 58.65 д (2F, SF_3)
г	50	90–92 / 20	10.64	$\text{C}_6\text{H}_9\text{F}_8\text{NOS}$	10.86	–90.94 с (2F, CF_2), –86.57 с (3F, CF_3), 28.11 т (1F, SF_3), 58.48 д (2F, SF_3)
д	75	40–41 / 0.01	7.33	$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_{13}\text{NO}_2\text{S}$	7.47	–91.72 с (2F, CF_2), –88.67 с (3F, CF_3), 27.70 т (1F, SF_3), 58.40 д (2F, SF_3)

роноакцепторные, чем алкильные, полифторалкильные группировки (I а–в) и пиридиновое ядро (II а–д). Исходя из сделанных нами предположений, такие соединения должны обладать большей термической устойчивостью. В случае соединений II а–д увеличению стабильности будет также способствовать возможное комплексобразование неподеленной пары электронов азота пиридинового ядра с атомом серы. Нами также синтезированы фторсодержащие аналоги реаген-



I: R = CH_3 , R' = CH_2CF_3 (а);
R = CH_3 , R' = $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (б);
R = R' = $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (в).

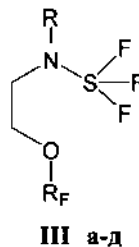


II: R = CH_3 , X = H (а);
R = CH_3 , X = 5-Cl (б);
R = CH_3 , X = 6-Cl (в);
R = CH_3 , X = 5- NO_2 (г);
R = CH_2CF_3 , X = H (д).

та Деохо-Fluor (III а–г), в которых метокси-группа заменена на более акцепторные перфторалкоксильные группы. Мы предположили, что и в этом случае увеличение акцепторности заместителя приведет к повышению стабильности аминотрифторсульфуранов.

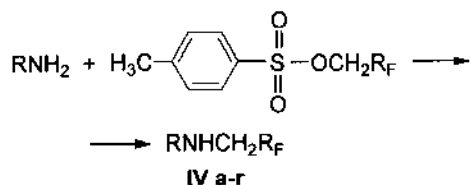
Выходы, температуры кипения, данные элементного анализа и ЯМР спектров аминотрифторметилсульфуранов I—III приведены в табл. 1.

Для получения сульфуров I—III соответствующие вторичные амины были введены во взаимодействие с четырехфтористой серой. N-Алкил-N-полифторалкиламины, исходные для получения сульфуров I а–г, были синтезированы алкилированием первичных аминов и аммиака соответствующими полифторалкиловыми эфира-



III: R = CH_3 , R_F = CF_3 (а);
R = $(\text{CH}_2)_2\text{OCF}_3$, R_F = CF_3 (б);
R = CH_3 , R_F = C_2F_5 (в);
R = C_2H_5 , R_F = C_2F_5 (г);
R = $(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{F}_5$, R_F = C_2F_5 (д).

ми толуолсульфокислоты. Поскольку алкилирующая способность полифторалкиловых эфиров ниже, чем алкиловых, вследствие акцепторности фторсодержащего радикала, примеси третичного амина — продукта бис(полифтор)алкилирования были незначительными. Таким способом были получены амины IV а-г:

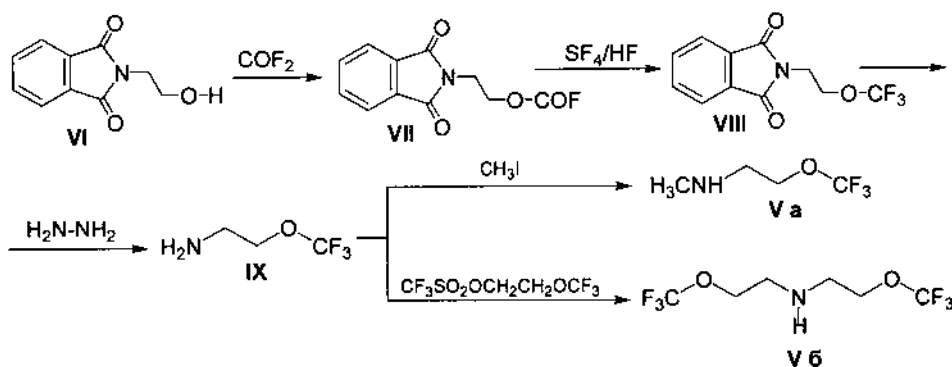


IV: R = CH₃, R_F = CF₃ (а);
 R = CH₃, R_F = CF₂CF₂H (б);
 R = C₂H₅, R_F = CF₂CF₂H (в);
 R = CH₂CF₂CF₂H, R_F = CF₂CF₂H (г).

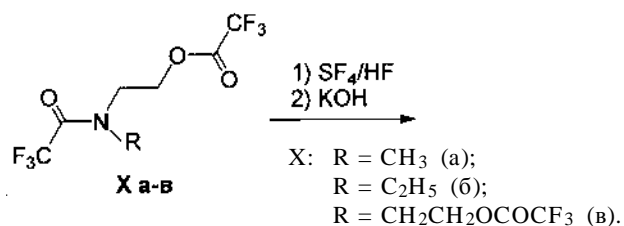
Амины IV а и IV б были получены ранее [10], однако нами, в отличие от описанного метода, для алкилирования использовались газообразные метил- и этиламин, а не их водные растворы, что привело к значительному повышению выхода целевых вторичных аминов.

Производные аминопиридина — исходные для получения сульфуров II а-д, были получены по известным методам [11—15].

N-Алкил-N-(2-трифторметокси)этиламин (V а,б) были получены действием на N-(2-гидрокси)этилфталимид (VI) дифторфосгеном. Образующийся при этом фторангидрид (VII), выделяя, вводили во взаимодействие с четырехфтористой серой в растворе фтористого водорода. После гидролиза N-(2-трифторметокси)этилфталимида (VIII) действием гидразина получали 2-трифторметоксиэтиламин (IX), алкилированием которого иодистым метилом или 2-трифторметоксиэтиловым эфиром трифторметансульфокислоты [16] получали соответствующие вторичные амины:

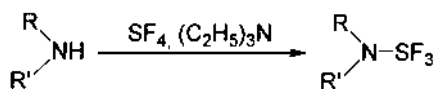


Для синтеза вторичных аминов с 2-пентафторэтоксигруппой были получены поли(трифторацетильные) производные N-метилмоноэтанолamina (X а), N-этилмоноэтанолamina (X б) и диэтанолamina (X в) взаимодействием соответствующих этанолamines с избытком трифторуксусного ангидрида. Фторирование последних четырехфтористой серой в среде фтористого водорода с последующей щелочной обработкой продуктов реакции приводило к получению аминов XI а-в — исходных веществ для получения сульфуров III в-д:



XI: R = CH₃ (а);
 R = C₂H₅ (б);
 R = CH₂CH₂OCOCF₃ (в).

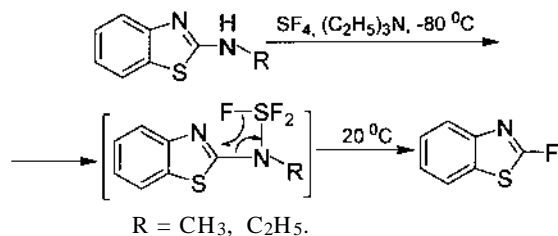
Вторичные амины вводили во взаимодействие с четырехфтористой серой при -80 °С постепенным прибавлением эфирного раствора амина к раствору четырехфтористой серы в эфире в присутствии триэтиламина. После отделения гидрофторида триэтиламина полученные сульфураны типа I и III, а также II а перегоняли в вакууме или, в случае неперегоняющихся соединений II б-д, очищали, выдерживая в вакууме для удаления летучих продуктов:



I а-в, II а-д, III а-д.

Следует отметить, что попытка получить аминотрифторсульфураны исходя из 2-аминоалкилбензотиазолов не привела к желаемому результату, соединения этого типа легко подвергаются внутримолекулярной перегруппировке, в результате

чего образуется 2-фторбензтиазол:



Нами исследовалась термическая устойчивость и фторирующая способность полученных сульфуров I—III. Увеличение акцепторности заместителей у атома азота могло привести к уменьшению их реакционной способности. Однако оказалось, что все полученные сульфуров также, как и ДАСТ, являются хорошими фторирующими агентами. В частности, при нагревании их с дифенилкарбинолом при 40 °С или с бензальдегидом при 70 °С были получены с высоким выходом дифенилфторметан и α,α -дифтортолуол соответственно. Взаимодействие с циклогексанолом, как и в случае ДАСТ [3], приводит в основном к циклогексену, а фторциклогексан образуется в качестве примеси, выход его в большинстве случаев не превышает 20 %. Лучший результат был получен при использовании в качестве фторирующего агента N-этил-2-перфторэтоксипропиламиносульфурана (III г). В этом случае продуктом реакции являлась смесь, состоящая из 40 % фторциклогексана и 60 % циклогексена.

Полученные нами сульфуров обладают высокой термической стабильностью. Температуры разложения всех веществ, кроме II г, превышают 120 °С, а теплота разложения во всех случаях значительно ниже, чем теплота разложения ДАСТ, и, кроме I а, ниже, чем теплота разложения реагента Деохо-флюор. Проведен дифференциальный термический анализ разложения некоторых полученных нами сульфуров. На рисунке показано, что графики термического разложения Деохо-флюор реагента и ДАСТа содержат один интенсивный пик, иллюстрирующий взрывообразный термический эффект при 165 (ДАСТ) и 175 °С (Деохо-флюор), однако термическое разложение соединения I б происходит постепенно в интервале 140—180 °С.

Следовательно, новые сульфуров I и III не являются взрывоопасными реагентами, что может быть использовано как при их лабораторном применении, так и в промышленных масштабах. Данные по теплотам разложения полученных веществ приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

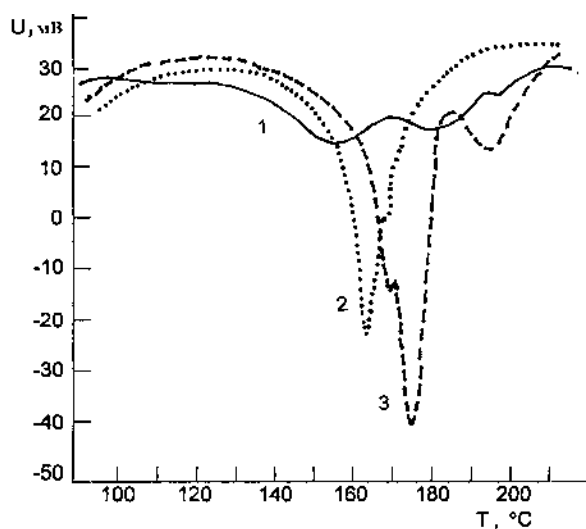
Теплоты разложения (кДж/моль) аминотрифторсульфуранов

Соединение	Теплота разложения	Соединение	Теплота разложения
ДАСТ	1593	II а	709
Деохо-Fluor	808	II б	434
I а	999	III г	522
I б	684	III д	342

Таким образом, нами синтезированы новые аминотрифторсульфураны, обладающие высокой термической стабильностью и являющиеся хорошими фторирующими агентами [17].

Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹⁹F регистрировались на приборе Varian VXR-300 (рабочая частота 300 МГц, внутренние стандарты — ТМС и трихлорфторметан). Триэтиламин очищали перегонкой над КОН. Диэтиловый эфир перегоняли над тетрагидроалюминатом лития. N-Алкил-N-(полифторалкил)амины (IV а–в) получали по методике [10], однако в отличие от нее, использовали газообразный метиламин или этиламин, который конденсировали в автоклав. Получали целевые продукты с выходом около 60 %.

N,N-бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)амин (IV з). В стальной автоклав емкостью 100 мл загружали 42 г (0.146 моль) 2,2,3,3-тетрафторпропилтозилата и конденсировали 5.4 г безводного аммиака. Реакционную смесь нагревали 18 ч при 175—180



Графики термического разложения: 1 — соединения I б; 2 — ДАСТ; 3 — Деохо-флюор (нагревание от 100 до 200 °С со скоростью 10 °С/мин).

°С, охлаждали до комнатной температуры, летучие продукты эвакуировали. Реакционную массу обрабатывали эфиром (4×60 мл). Фильтровали от нерастворимого осадка тозилата аммония, фильтрат подвергали фракционной перегонке на ректификационной колонке длиной 50—70 см. Собирали фракцию с т.кип. 83—85 °С.

N-2-Трифторметоксиэтилфталимид (VIII). В стальной автоклав емкостью 200 мл помещали 82 г (0.43 моль) *N*-(2-гидроксиэтил)фталимида и 45 г (0.7 моль) дифторфосгена и нагревали 3 ч при 125—130 °С. Затем автоклав охлаждали, избыток COF_2 эвакуировали, поглощая газ 10—15 %-м раствором КОН. Остатки дифторфосгена удаляли в вакууме водоструйного насоса. Затем в автоклав помещали 30 мл (~1.5 моль) безводного фтористого водорода. Автоклав закрывали, охлаждали жидким азотом, конденсировали 60 г (0.56 моль) четырехфтористой серы и нагревали 4 ч при 95—100 °С. Газообразные продукты эвакуировали через раствор щелочи. Содержимое автоклава выливали на лед. Осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из водного метанола, затем, повторно, из гексана. Выход 68 г (61 %); т.пл. 75 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.) 3.08 т (2H, CH_2), 4.02 т (2H, CH_2), 7.2—7.8 м (4H, аром.). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.) -61.5 с (3F, CF_3).

Найдено, %: F 22.04. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_3\text{NO}_3$. Вычислено, %: F 22.02.

2-Трифторметоксиэтиламин (IX). Растворяли 65 г (0.25 моль) соединения VIII в 800—900 мл метанола, полученный раствор нагревали до кипения и при интенсивном перемешивании по каплям прибавляли 83.5 г (1.67 моль) 60 %-го гидразингидрата. После добавления 75 % объема гидразингидрата выпадал белый осадок. При интенсивном перемешивании кипятили 1.5 ч, затем охлаждали до 0 °С. При этой температуре добавляли концентрированный раствор соляной кислоты до сильнокислой реакции. Смесь кипятили 1 ч, охлаждали до 0 °С, отфильтровывали кристаллы гидразида фталиевой кислоты и промывали 50—70 мл воды. Фильтрат упаривали в вакууме водоструйного насоса. К остатку добавляли 30 %-й раствор КОН до сильнощелочной реакции. Образовавшийся 2-трифторметоксиэтиламин отделяли от воды обработкой большим количеством твердой щелочи. После осушки продукт перегоняли. Выход 18 г (56 %); т.кип. 78—79 °С. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.36 (2H, NH_2), 2.97 т (2H, CH_2), 4.01 т (2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.) -61.2 с (3F, CF_3).

Найдено, %: F 44.18. $\text{C}_3\text{H}_6\text{F}_3\text{NO}$. Вычислено, %: F 44.19.

Бис(2-трифторметоксиэтил)амин (V б). В колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали смесь 2.3 г (0.018 моль) соединения IX и 1.3 г (0.013 моль) триэтиламина в 10 мл безводного тетрагидрофурана и прибавляли при комнатной температуре по каплям 3.58 г (0.013 моль) 2-трифторметоксиэтилового эфира трифторметансульфокислоты. Смесь перемешивали 18 ч, растворитель отгоняли в вакууме, остаток экстрагировали пентаном (4×30 мл). Экстракт выдерживали 3 ч над КОН, пентан отгоняли, продукт перегоняли в вакууме. Выход 1.18 г (30 %); т.кип. 38—39 °С (10 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.36 (1H, NH), 2.90 т (4H, CH_2), 4.00 т (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.) -61.4 с (3F, CF_3).

Найдено, %: C 30.08; H 3.92; N 6.02. $\text{C}_6\text{H}_9\text{F}_6\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 29.88; H 3.76; N 6.02.

Бис-трифторацетильные производные *N*-алкилмоноэтаноламинов (X а,б) и *трис*-трифторацетильное производное диэтаноламина (X в). В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой и термометром, помещали 0.1 моль соответствующего моно- или диэтаноламина (высушенного над сульфатом натрия и перегнанного над металлическим натрием). Реактор охлаждали до 10 °С и в течение 40 мин добавляли 50 г (0.24 моль) трифторуксусного ангидрида для получения соединений X а,б и 75 г (0.36 моль) трифторуксусного ангидрида для получения соединений X в. Кипятили 2 ч, трифторуксусную кислоту и бензол отгоняли в вакууме и выдерживали в вакууме при 60—70 °С 40 мин. Получали соответствующие политрифторацетильные производные в виде вязких масел с выходами, близкими к количественным. Сырые продукты X а-в, без предварительной очистки, вводили в реакцию с четырехфтористой серой.

N-Метил-2-пентафторэтоксиптиламин (XI а), *N*-этил-2-пентафторэтоксиптил-амин (XI б) и *бис*(2-пентафторэтоксиптил)амин (XI в). В автоклаве из нержавеющей стали емкостью 100 мл нагревали при температуре 100 °С 4.5 ч 0.1 моль соединений X а,б или 0.05 моль соединения X в с 35 г (0.32 моль) четырехфтористой серы и 30 мл (~1.5 моль) фтористого водорода. Автоклав охлаждали, выпускали газообразные продукты через концентрированный раствор щелочи, реакционную массу выливали в кварцевый стакан со льдом. Смесь переносили в двухгорлую колбу, снабженную эффективным обратным холодильником.

ником, и при охлаждении прикапывали 40 %-й раствор КОН до сильно щелочной реакции. Реакционную массу перегоняли с водяным паром, при этом в случае XI в перегонялся чистый целевой амин, а в случаях XI а и XI б — смесь аминов и негидролизированных трифторацетильных производных этих аминов. Для завершения гидролиза органический слой отделяли и кипятили 2 ч с 40 %-м раствором КОН, с последующей отгонкой целевого амина. После первичной перегонки амины XI а–в сушили над сульфатом натрия и перегоняли с дефлегматором, собирая фракцию с определенной температурой кипения.

N-Метил-2-пентафторэтоксипиперазин (XI а). Выход 45 %. Т.кип 80—81 °С. Спектр ЯМР¹Н (δ, м.д.): 1.89 с (2Н, NH), 2.45 с (3Н, CH₃), 3.07 т (2Н, CH₂), 4.11 т (2Н, CH₂). Спектр ЯМР¹⁹F (δ, м.д.): -90.9 с (2F, CF₂), -86.3 с (3F, CF₃).

Найдено, %: F 49.38. C₅H₈F₅NO. Вычислено, %: F 49.22.

N-Этил-2-пентафторэтоксипиперазин (XI б). Выход 52 %. Т.кип. 89—90 °С. Спектр ЯМР¹Н (δ, м.д.): 7.2–7.8 м (8Н, аром.). Спектр ЯМР¹⁹F (δ, м.д.): -90.91 с (2F, CF₂), -86.61 с (3F, CF₃).

Найдено, %: F 45.64. C₆H₁₀F₅NO. Вычислено, %: F 45.89.

Бис(2-пентафторэтоксипиперазин)амин (XI в). Выход 82 %. Т.кип. 109—110 °С (160 мм рт.ст.). Спектр ЯМР¹Н (δ, м.д.): 7.2–7.8 м (8Н, аром.).

Найдено, %: F 55.64. C₆H₁₀F₅NO. Вычислено, %: F 55.72.

Аминотрифторметилсульфураны I—III. В трехгорлую колбу, прокаленную в токе сухого аргона, помещали 5 г (0.036 моль) триэтиламина и 90 мл безводного диэтилового эфира. Охлаждали до -80 °С и конденсировали 6 г (0.06 моль) четырехфтористой серы. Поддерживая температуру -70 ÷ 80 °С, добавляли в течение 30 мин раствор 0.015 моль исходного вторичного амина в 25 мл безводного эфира. Через 1.5 ч температуру постепенно поднимали до -10 °С. Для удаления избыточной четырехфтористой серы через реакционную смесь продували сухой аргон, поднимая температуру до 15–20 °С. Перемешивали 3 ч при комнатной температуре. Эфирный раствор декантировали от осадка гидрофторида триэтиламина и быстро удаляли эфир в вакууме. Остаток перегоняли в вакууме или выдерживали в вакууме для удаления летучих продуктов. Выходы, температуры кипения, данные элементного анализа и ЯМР-спектров приведены в табл. 1.

ды, температуры кипения, данные элементного анализа и ЯМР-спектров приведены в табл. 1.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано аминотрифторсульфураны, що містять біля атома азоту поліфторалкільні або гетероциклічні залишки. Одержані сполуки більш термічно стабільні порівняно з діетиламіносіркотрифторидом (ДАСТ), що пояснюється електроноакцепторним ефектом цих угруповань і комплексоутворенням вільної електронної пари кисню, азоту з атомом сірки.

SUMMARY. The aminosulfuranes with polyfluoroalkyl and heterocyclic groups at the nitrogen atom were synthesized. Obtained compounds are more temperature stable in comparison with DAST due to electron-withdrawing effect of fluorinated group or complexation of nitrogen or oxygen atom's free electron pair with sulfur atom.

1. Demitras G.C., Kent R.A., MacDiarmid A.G. // Chem. and Ing. -1964. -P. 1712.
2. Halasz S.P., Glemser O. // Chem. Ber. -1970. -**103**. -P. 594—602.
3. Halasz S.P., Glemser O. // Ibid. -1971. -**104**. -P. 1247—1255.
4. Markovskij L.N., Pashinnik V.E., Kirsanov A.V. // Synthesis. -1973. -№ 12. -P. 787—789.
5. Middleton W.J. // J. Org. Chem. -1975. -**40**. -P. 574—578.
6. Марковский Л.Н., Пашишник В.Е. // Новые фторирующие реагенты в органическом синтезе / Под ред. Л.С.Германа, С.В.Земскова. -Новосибирск: Наука, 1987. -С. 121—139.
7. Hudlicky M. // Organic Reactions / A.S. Kende. -New York: John Wiley&Sons, Inc., 1988. -Vol. 35. -P. 513—637.
8. Messina P.A., Mange K.C., Middleton W.J. // J. Fluor. Chem. -1989. -**42**. -P. 137—143.
9. Lal G.S., Pez G.P., Pesaresi R.G., Cheng H. // J. Org. Chem. -1999. -**64**, № 19. -P. 7048—7054.
10. Cohen W.V. // Ibid. -1961. -**26**, № 10. -P. 4021—4026.
11. Чичибабин А.Е., Коновалова Р.А., Коновалова А.А. // Журн. Рос. физ.-хим. общ-ва. -1923. -**53**, № 1. -С. 194—212.
12. Чичибабин А.Е., Курсанов А.В. // Там же. -1928. -**60**, № 4. -С. 965—984.
13. Pat. Japan, JP 6013,762 (1985), С.А., 102: 220761р.
14. Kress T.J., Moore L.L., Costantine S.M. // J. Org. Chem. -1976. -**46**, № 1. -P. 93—96.
15. Bissel E.R., Swansiger R.W. // J. Chem. Eng. Data. -**26**, № 2. -1981. -P. 234—236; РЖХим. -1982. -ЗЖ236.
16. Blazejewski J.-C., Anselmi E., Wakselman C. // J. Org. Chem. -2001. -**66**, № 5. -P. 1061—1063.
17. Пат. 72336 Украины. МПК⁷ C07 C 381/00. -Опубл. 15.02.2005; Бюл. 2005. -№ 2.