

УДК 547.321

# РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ В РЯДУ ФТОРОЛЕФИНОВ

*Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина и И. Л. Кнузянц*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	979
I. Присоединение галогенов	980
II. Присоединение галогеноводородов	982
III. Присоединение других неорганических кислот	984
IV. Присоединение серного ангидрида	984
V. Меркурирование	985
VI. Алкилирование	986
VII. Ацилирование	987
VIII. Конденсации с формальдегидом	987
IX. Нитрование	990
X. Нитрозирование	992

## ВВЕДЕНИЕ

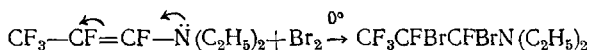
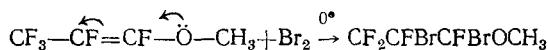
Специфические свойства фторолефинов, проявляющиеся в необычайной легкости их реакций с нуклеофильными реагентами (спиртами, аминами, меркаптанами, магнийорганическими соединениями и др.) в настоящее время хорошо известны и уже не вызывают удивления; они находят естественное объяснение в электроно-акцепторном влиянии атомов фтора и перфторалкильных групп, которое вызывается как индуктивным эффектом, так и эффектом сопряжения. Реакции же электрофильного присоединения, типичные для олефинов, в случае фторолефинов затруднены, вследствие чего они в течение длительного времени исследовались мало. Однако, по мере развития фторорганической химии, интерес к реакциям фторолефинов с электрофильными реагентами непрерывно возрастал. Они привлекали внимание химиков как в теоретическом плане познания природы  $\pi$ -связи фторолефинов, так и в практическом отношении, как возможные пути синтеза новых классов фторорганических соединений. Многочисленные исследования, проведенные в последние годы, показали, что  $\pi$ -связь фторолефинов в определенной степени сохраняет нуклеофильные свойства, присущие двоевязанным атомам углерода, и фторолефины способны вступать в реакции с различными электрофильными реагентами. Как правило, эти реакции происходят в сравнительно жестких условиях и требуют применения эффективных катализаторов, и только если электрофильность агента очень велика, они могут иметь место в мягких условиях и в отсутствие катализаторов. Следует, однако, оговорить то обстоятельство, что фторолефины довольно охотно вступают в гомолитические реакции, и взаимодействие их с некоторыми электрофильными реагентами, способными к легкой радикализации, осуществляется предпочтительно по радикальному механизму. С другой стороны, фторолефины, обладающие особенно ярко выраженными электроноакцепторными свойствами, иногда реагируют по механизму нуклеофильного присоединения даже с такими веществами, которые обычно выступают как электрофильные реагенты. Примеров такого «обращения механизма» имеется уже довольно много и они представляют особый интерес.

# 1. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

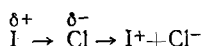
Присоединение галогенов по кратной связи фторолефинов происходит в большинстве случаев по радикальному механизму — в результате фотохимического процесса или термически. Примеры, когда условия реакции (низкая температура, применение соответствующих катализаторов и т. д.) свидетельствуют в пользу ионного механизма, немногочисленны и относятся главным образом к водородсодержащим фторолефинам, не утратившим еще сходства с олефинами.

Так, 1,2-дифтор-1-хлорэтилен присоединяет бром при  $-25^{\circ}$ <sup>1</sup>. Описано присоединение хлора к трифторэтилену при  $100^{\circ}$  в присутствии  $\text{FeCl}_3$ <sup>2</sup>, причем, по-видимому, реакция не требовала таких жестких условий, так как показано, что присоединение брома к трифторэтилену легко происходит при  $20^{\circ}$ , без катализаторов, в темноте<sup>3</sup>. Фтористый винилиден и тетрафторэтилен легко бромруются при  $-10^{\circ}$ <sup>4</sup>. 2-Трифторметилпропилен и 1-хлор-трифторметилпропилен присоединяют хлор количественно в темноте в присутствии следов  $\text{FeCl}_3$ <sup>5</sup>.

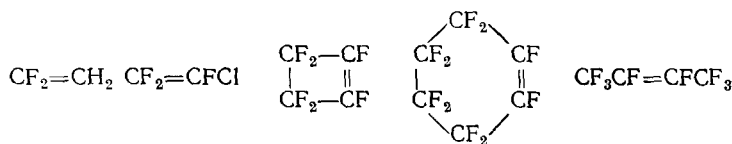
Несомненно, электрофильной реакцией является присоединение галогенов к перфторвиниловым эфирам<sup>6,7</sup> и перфторвиниламинам<sup>6,8</sup>, где электронная плотность двойной связи весьма высока за счет сопряжения с неподеленной электронной парой кислорода или азота:



Для фторолефинов с определенностью можно говорить о ионном механизме в случае присоединения смешанных галогенов —  $\text{IF}$ ,  $\text{BrF}$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{IBr}$  \*. Эти соединения полярны вследствие различного сродства галогенов к электрону, что благоприятствует их гетеролитическому распаду:



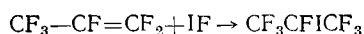
Действительно, чем больше разница в электроотрицательности галогенов, тем легче происходит присоединение смешанных галогенов к фторолефинам. Присоединение  $\text{IF}$  к фторолефинам  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ <sup>9</sup>,  $\text{CF}_2=\text{CHF}$ <sup>10</sup>,  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ , перфторциклобутену<sup>11</sup>, перфторциклогексену<sup>11</sup>,  $\text{CFCl}=\text{CHF}$ <sup>1</sup> происходит в соответствии с поляризацией реагентов и в каждом случае дает единственный продукт присоединения с хорошим выходом. Легкость присоединения мснохлористого иода к фторолефинам уменьшается в ряду<sup>11</sup>:



Присоединение  $\text{IBr}$  к  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ <sup>12</sup> также соответствует полярности и дает единственный продукт  $\text{CF}_2\text{BrCH}_2\text{I}$ , тогда как в результате гомолитической реакции, согласно современным представлениям о стабильности промежуточных радикалов, должен был бы получиться  $\text{CF}_2\text{ICH}_2\text{Br}$ .

\* В качестве монофторидов брома и иода применяют стехиометрические смеси соответственно  $\text{BrF}_3 + \text{Br}_2$  и  $\text{IF}_5 + \text{I}_2$ .

Аналогично идет присоединение к фторолефинам  $\text{IF}^{13, 14, 15}$  и  $\text{BrF}^{13}$ , например:



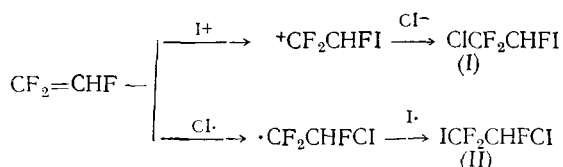
Более сложный ход реакции наблюдается при присоединении смешанных галогенов к трифторхлорэтилену  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ . Двойная связь трифторхлорэтилена поляризована таким образом, что относительный положительный заряд сосредоточен на дифторметиленовой группе, так как вследствие меньшей длины связи  $\text{C}-\text{F}$  по сравнению со связью  $\text{C}-\text{Cl}$  свободная электронная пара фтора участвует в сопряжении с  $\pi$ -электронами двойной связи в большей степени, чем свободная электронная пара хлора.

Согласно первоначальным сообщениям<sup>16, 17</sup>, присоединение хлористого иода к трифторхлорэтилену приводит к единственному продукту — 1,2-дихлортрифториодэтану  $\text{CF}_2\text{ClCFClI}$ , образование которого соответствует полярности реагентов. Однако впоследствии рядом исследований<sup>13, 18, 19, 20</sup> было показано, что, как правило, получаются оба возможных изомера, соотношение которых зависит от температуры, материала реакционного сосуда и т. п.



Такая двойственная ориентация была истолкована в одной из работ<sup>18</sup> как доказательство радикального механизма присоединения  $\text{ICl}$  к  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ . Действительно, присоединение  $\text{ICl}$  к  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  в условиях гомолитической реакции — в газовой фазе при ультрафиолетовом облучении дает смесь обоих изомеров<sup>21</sup>. Тем не менее причиной двойственной ориентаций в жидкофазных процессах являются, по-видимому, чисто стерические факторы, делающие возможным электрофильное присоединение в направлении, противоположном тому, которое диктуется поляризацией двойной связи<sup>13</sup>. Ниже будет показано, что по тем же причинам двойственная ориентация наблюдается в такой несомненной ионной реакции трифторхлорэтилена, как конденсация с формальдегидом.

Изменение направления реакции при изменении механизма хорошо видно на примере взаимодействия хлористого иода с трифторэтиленом, где в отличие от трифторхлорэтилена присоединение по ионному и радикальному механизмам должно приводить к разным изомерам:

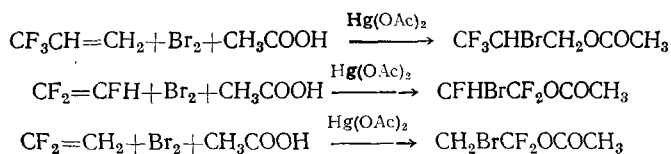


Действительно, в жидкофазной реакции образуется почти исключительно **I**, тогда как при ультрафиолетовом облучении количество **II** возрастает до 26—36%<sup>22</sup>.

Смесь обоих возможных изомеров образуется при действии  $\text{IF}$  и  $\text{BrF}$  на трифторхлорэтилен<sup>13, 14</sup> и  $\text{IF}$  на несимметричный дифтордихлорэтилен  $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ <sup>23</sup>. Причины этого явления, по-видимому, те же, что причины двойственной ориентации в реакции  $\text{ICl}$  с  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ .

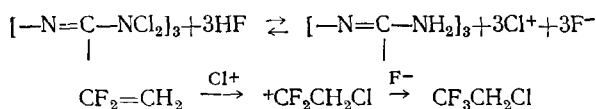
Фторолефины способны вступать в реакции сопряженного присоединения галогенов. Водородсодержащие фторолефины, такие как

$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_2=\text{CHF}$  и  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ , реагируют с бромом в уксусной кислоте в присутствии ацетата или сульфата ртути с образованием ацетатов соответствующих бромгидринов или продуктов их превращений<sup>24</sup>:

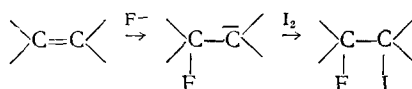


Аналогично происходит реакция в присутствии  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и  $\text{CHF}_2\text{COOH}$ <sup>25</sup>. Механизм присоединения, несомненно, тот же, что механизм известных реакций галоидирования олефинов в воде, спирте или уксусной кислоте, когда основными продуктами реакции являются галогидриды или их эфиры<sup>26</sup>.

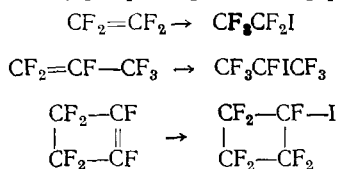
Сопряженное присоединение хлора и фтора к фтористому винилидену происходит при действии гексахлормеламина в безводном фтористом водороде<sup>27</sup>:



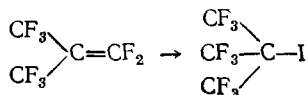
Недавно показано также сопряженное присоединение галогенов к фторолефинам по нуклеофильному механизму, происходящее при действии фтористого калия и иода в автоклаве<sup>28</sup>:



В реакцию вступают такие фторолефины, как тетрафторэтилен, гексафторпропилен, высшие  $\alpha$ -перфторолефины, перфторциклобутен:



Перфторизобутилен образует перфтор-трет.-бутилиодид с выходом 86% при действии  $\text{KF}$  и  $\text{I}_2$  в нитробензоле при 170°<sup>29</sup>:

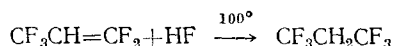
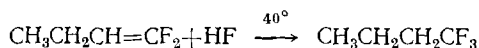


Таким образом, этот метод позволяет вовлекать в сопряженное галоидирование такие фторолефины, которые в условиях электрофильной реакции не реагируют с галогенами или реагируют с большим трудом.

## II. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ

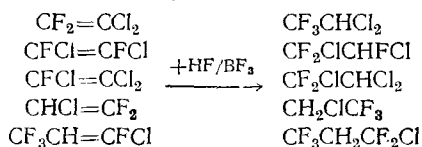
Имеется довольно много примеров присоединения галогеноводородов к фторолефинам по электрофильному механизму. Прежде всего это относится к водородсодержащим фторолефинам. Так, 1,1-дифторбутен-1<sup>30</sup>

и 2-гидроперфторпропен<sup>31</sup> присоединяют HF при нагревании без катализаторов, в соответствии с поляризацией реагентов:

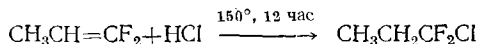


Некаталитически присоединяются галогеноводороды также к фтористому винилидену<sup>32</sup>.

В ряде случаев в качестве катализаторов используются кислоты Льюиса. Например, HF присоединяется к  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$  и  $\text{CF}_2=\text{CHCl}$  при пропускании через никелевую трубку с  $\text{AlF}_3$  при  $300^\circ$ <sup>33</sup>. Успешно был применен в качестве катализатора  $\text{BF}_3$ <sup>34</sup>.



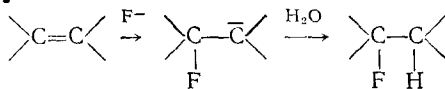
1,1-Дифторпропен присоединяет HCl в присутствии  $AlCl_3$  <sup>35</sup>:



· Аналогично присоединение НВг к гексафторпропилену катализируется  $\text{AlBr}_3$  <sup>36</sup>.

Довольно большую группу составляют реакции присоединения галогеноводородов к фторолефинам при высокой температуре (100—300°) с использованием в качестве катализатора активированного угля, импрегнированного сульфатами щелочноземельных металлов. В этих условиях галогеноводороды присоединяются к перфторолефинам однозначно, в соответствии с поляризацией реагентов<sup>37-40</sup>. Механизм этих реакций, по всей вероятности, ионный, причем очевидно, что он может быть как электрофильным, так и нуклеофильным. Легкость присоединения к перфторобутилену по сравнению с перфторпропиленом свидетельствует о нуклеофильном механизме, тогда как для фторпроизводных этилена более вероятен электрофильный механизм.

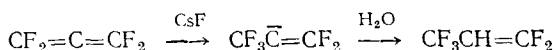
Ряд фторолефинов легко присоединяет фтористый водород при действии воды в присутствии фторидов щелочных металлов, т. е. по нуклеофильному механизму <sup>41</sup>:



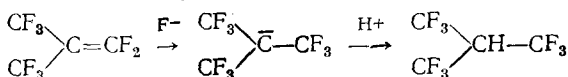
Таким же образом присоединяют фтористый водород перфторметилвиниловый эфир <sup>42</sup>:



и перфтораллен<sup>43, 44</sup>:

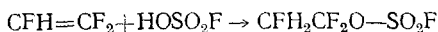


В условиях нуклеофильной реакции особенно легко происходит присоединение фтористого водорода к перфторизобутилену<sup>45, 46</sup>:

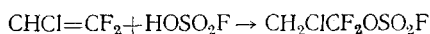
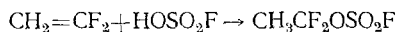


### III. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДРУГИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

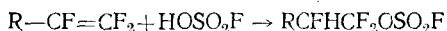
Фторсульфоновая кислота присоединяется к трифторэтилену при атмосферном давлении и 20—30°<sup>47</sup>:



В аналогичных условиях получены аддукты фторсульфоновой кислоты с фтористым винилиденом и 1,1-дифтор-2-хлорэтиленом<sup>48, 49</sup>:

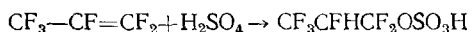


В случае перфторолефинов нужны более жесткие условия. Так, для присоединения  $\text{FSO}_3\text{H}$  к тетрафторэтилену, гексафторпропилену, 4-гидроперфторбутену-1, перфторпентену-1 и 8-гидроперфтороктену-1 необходимо нагревание в автоклаве при 150—200° в течение нескольких часов:



где  $\text{R}=\text{F}$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{H}(\text{CF}_2)_2$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4$ ,  $\text{H}(\text{CF}_2)_6$ .

Присоединение серной кислоты к перфторпропилену требует нагревания до 350°, что можно объяснить меньшей электрофильностью серной кислоты по сравнению с фторсульфоновой:

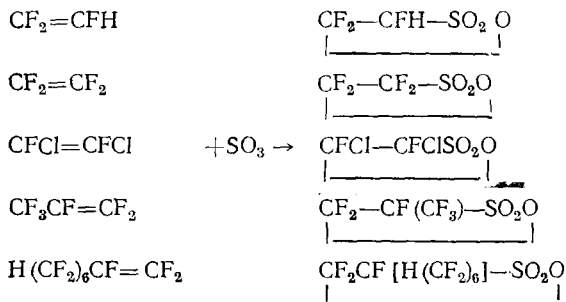


Во всех случаях направление присоединения соответствует поляризации двойной связи<sup>50, 51</sup>.

### IV. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СЕРНОГО АНГИДРИДА

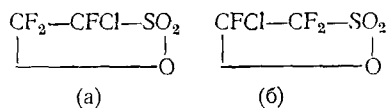
Как было уже отмечено, фторолефины выступают как электронодонорные соединения по отношению к реагентам, электрофильность которых особенно велика. Реакцией, в которой это свойство фторолефинов находит яркое проявление, является их взаимодействие с серным ангидридом.

Рядом исследований показано<sup>52-57</sup>, что фторолефины легко присоединяют серный ангидрид с образованием циклоаддуктов —  $\beta$ -сультонов. Начальным актом реакции, несомненно, является атака кратной связи положительно заряженным атомом серы серного ангидрида:

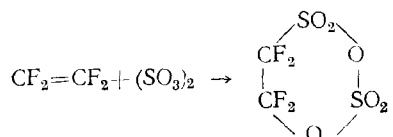


Из вышеприведенных примеров видно, что в случае несимметричных фторолефинов присоединение серного ангидрида происходит в соответствии с поляризацией кратной связи. Что касается трифторхлорэтилена, то для него опубликованы противоречивые данные. Дмитриев, Сокольский и Кнуныц<sup>53-55</sup> получили только один изомер продукта при-

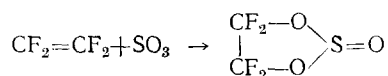
соединения — трифтор- $\alpha$ -хлор- $\beta$ -сультон (а), образующийся в соответствии с полярностью реагентов, тогда как по данным Ингланда и других<sup>56, 57</sup> аддукт представляет собой смесь обоих возможных изомеров — (а) и (б):



Впрочем, экспериментальные условия реакции в обоих случаях несколько отличались.  $\beta$ -Сультоны являются единственными продуктами реакции только в случае применения свежеперегнанного серного ангидрида ( $\alpha$ -форма, мономер). Димер серного ангидрида дает пиросультоны:

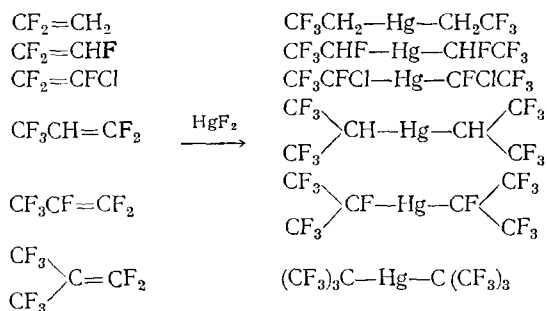


Отмечено также образование тетрафторэтиленсульфита<sup>57</sup>:

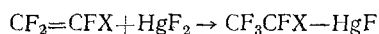


## V. МЕРКУРИРОВАНИЕ

Фторпроизводные этилена и высшие фторолефины с терминальной двойной связью присоединяют фторную ртуть в среде трехфтористого мышьяка или безводного фтористого водорода (в последнем случае вместо фторида ртути можно применять окись ртути). Присоединение происходит при нагревании в автоклаве до 50—100° и приводит к *бис*-перфторалкильным производным ртути<sup>58-63</sup>. Следующий ряд примеров показывает довольно широкую область приложения этой реакции:



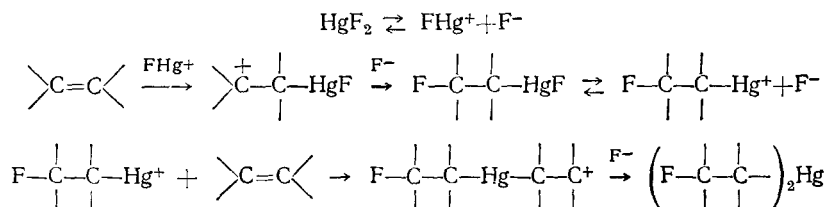
Присоединение фторида ртути к трифторхлорэтилену и тетрафторэтилену при 100° в автоклаве, но без растворителя, приводит с небольшими выходами к соответствующим перфторалкилмеркурфторидам<sup>64</sup>:



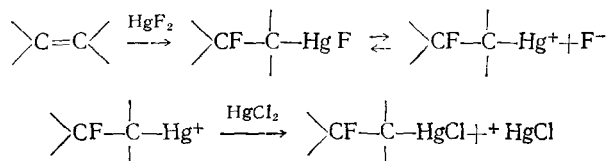
где X=F, Cl

Фторолефины с неконцевой кратной связью, такие как перфторциклобутен и 2,3-дихлорперфторбутен-2, не присоединяют  $\text{HgF}_2$ <sup>65</sup>. Электро-

фильный механизм присоединения не вызывает сомнений:



Такой механизм подтверждается тем, что недиссоциирующая хлорная ртуть не присоединяется к фторолефинам, однако эквивалентная смесь фторида и хлорида ртути дает перфторалкилмеркурхлориды<sup>62</sup>:

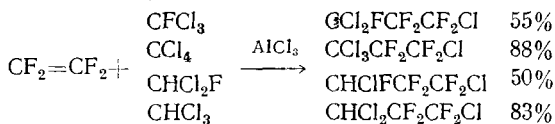


Предложенный в одной из работ<sup>64</sup> нуклеофильный механизм присоединения фторида ртути кажется маловероятным.

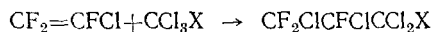
Следует отметить, что реакция с  $\text{HgF}_2$  представляет собой единственный пример электрофильного присоединения по двойной связи перфторизобутилена. В отличие от других фторолефинов, взаимодействие  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$  с  $\text{HgF}_2$  происходит при 180—200°<sup>60</sup>.

## VI. АЛКИЛИРОВАНИЕ

Тетрафторэтилен в присутствии хлористого алюминия конденсируется с трифторхлорметаном, четыреххлористым углеродом, дифторхлорметаном и хлороформом<sup>66–68</sup>:

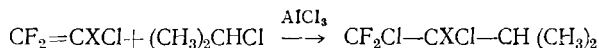


Алкилирование несимметричных фторолефинов происходит согласно полярности кратной связи. Сообщение<sup>69</sup> о присоединении  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHFCl}_2$  и  $\text{CHCl}_3$  в присутствии  $\text{AlCl}_3$  к трифторхлорэтилену против полярности оказалось ошибочным<sup>70</sup>. Показано, что присоединение к  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$   $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$ <sup>71, 72</sup> также происходит согласно поляризации двойной связи:



где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{H}$ .

Описано также присоединение хлористого изопропила к трифторхлорэтилену и *несимм.*-дифтордихлорэтилену в присутствии  $\text{AlCl}_3$ <sup>73</sup>:



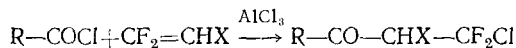
где  $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ .

Замена фтора на хлор и диспропорционирование являются побочными процессами, сопровождающими обычно реакции фторолефинов с участием хлористого алюминия.



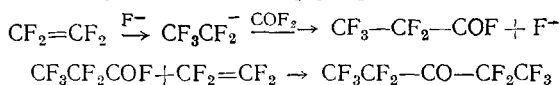
## VII. АЦИЛИРОВАНИЕ

Присоединить хлорангидриды карбоновых кислот по электрофильному механизму в присутствии хлористого алюминия (по реакции Кондакова) удалось только к фтористому винилидену и трифторэтилену<sup>74</sup>. Направление присоединения соответствует полярности исходных веществ:



где  $X=H, F$ ;  $R=CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7$

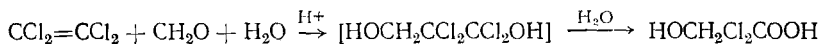
Одновременно происходит полное или частичное замещение фтора на хлор и образуются продукты дальнейших конденсаций. Ацилирование перфторолефинов удается осуществить только по нуклеофильному механизму. Дифторфосген в присутствии фторидов щелочных металлов присоединяется к перфторолефинам, давая фторангидриды перфторкарбоновых кислот. Фторангидриды перфторкарбоновых кислот реагируют аналогично с образованием перфторкетонов<sup>75-77</sup>:



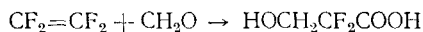
## VIII. КОНДЕНСАЦИИ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

В присутствии катализаторов кислотного характера конденсации с формальдегидом типичны для олефинов и приводят, как известно, либо к непредельным спиртам, либо к 1,3-гликолам или их производным — *m*-диоксанам.

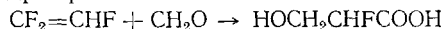
В случае галогенолефинов образуются β-оксикислоты или их производные, например<sup>78</sup>:



В 1949 г. была описана реакция тетрафторэтилена с параформальдегидом в присутствии 80%-ной серной кислоты в автоклаве при 80°, приводящая с небольшим выходом к α,α-дифторгидракриловой кислоте<sup>79-81</sup>:



Из других фторолефинов только трифторэтилен вступает в реакцию с формальдегидом в присутствии серной кислоты (90%-ной)<sup>82</sup>. При этом образуется α-фторгидракриловая кислота:



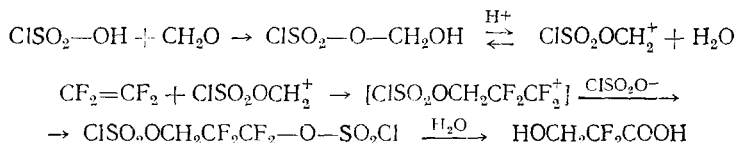
Гораздо более эффективными катализаторами этой реакции, чем серная кислота, являются хлорсульфоновая и фторсульфоновая кислоты, в присутствии которых формальдегид может быть введен в конденсацию с тетрафторэтиленом, трифторхлорэтиленом, 1,2-дифтор-1,2-дихлорэтиленом и гексафторпропиленом<sup>83,84</sup>. Во всех исследованных случаях с удовлетворительными выходами получены соответствующие гидракриловые кислоты:

$CF_2=CF_2$	$HOCH_2CF_2COOH$	62,6%
$CF_3CF=CF_2$	$HOCH_2CF_2COOH$	41,3%
	$\downarrow$	
	$CF_3$	
$CFCI=CFCl + CH_2O + ClSO_3H \rightarrow$	$HOCH_2CFCICOOH$	50%
$CF_2=CFCI$	$HOCH_2CFCICOOH$	19,8%
	$HOCH_2CF_2COOH$	30,5%

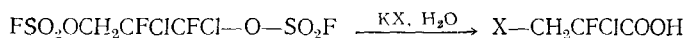
В случае трифторэтилена и гексафторпропилена образование соответственно  $\alpha$ -фторгидракриловой и  $\alpha$ -фтор- $\alpha$ -трифторметилгидракриловой кислот находится в соответствии с полярностью двойной связи фторолефинов. Для трифторхлорэтилена следовало ожидать, что конденсация его с формальдегидом приведет к  $\alpha$ -фтор- $\alpha$ -хлоргидракриловой кислоте. Эта кислота (в виде ее этилового эфира) действительно была выделена с выходом 19,8%, однако наряду с ней было получено 30,5% этилового эфира  $\alpha,\alpha$ -дифторгидракриловой кислоты, образование которого нельзя представить иначе, как результат электрофильной атаки на  $\text{CF}_2$ -группу, т. е. на атом углерода, заряженный положительно по сравнению с атомом углерода группы  $\text{CFCl}$ .

Факты двойственной ориентации уже были отмечены для некоторых других реакций присоединения к фторолефинам, в том числе к трифторхлорэтилену. Однако в рассматриваемом случае ориентация, противоположная полярности, наблюдается для процесса, ионный характер которого не вызывает ни малейших сомнений. По-видимому, это явление может найти свое объяснение в конкуренции стерических и полярных факторов. Эффективный радиус F равен 1,25 Å, а Cl — 1,58 Å; таким образом, направление реакции, соответствующее поляризации двойной связи, встречает большее пространственное затруднение. Между тем для реакций нуклеофильного присоединения к трифторхлорэтилену действие полярного и стерического факторов совпадает, и поэтому ориентация в таких реакциях является строго однозначной.

Конденсация фторолефинов с формальдегидом в присутствии  $\text{FSO}_3\text{H}$  и  $\text{ClSO}_3\text{H}$  может быть представлена следующей схемой:

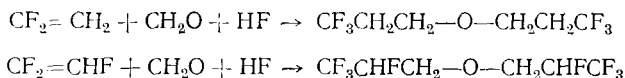


Промежуточные галогенсульфонаты обладают высокой алкилирующей способностью, что позволяет использовать их для получения соответствующих  $\beta$ -галогенкарбоновых кислот<sup>82, 83</sup>:

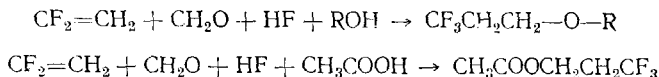


где  $\text{X}=\text{Cl, Br}$ .

К интересным результатам привело исследование конденсации формальдегида с фторолефинами в среде безводного фтористого водорода. Фтористый винилиден и трифторэтилен вступают в эту реакцию уже при 0° и дают простые фторированные эфиры<sup>85–87</sup>:

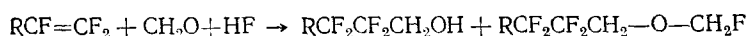


Конденсация в присутствии спиртов дает соответствующие смешанные простые эфиры<sup>88, 89</sup>, а в присутствии уксусной кислоты — фторалкилацетаты<sup>89</sup>:



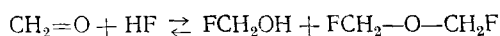
В случае трифторэтилена наряду с эфиром  $(\text{CF}_3\text{CFHCH}_2)_2\text{O}$  образуется спирт  $\text{CF}_3\text{CFHCH}_2\text{OH}$ . Спирты или их фторметилловые эфиры яв-

ляются главными продуктами конденсации формальдегида с перфторолефинами — тетрафторэтиленом и гексафторпропиленом<sup>87, 90, 91</sup>:

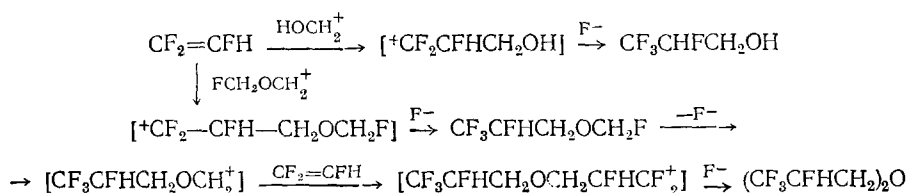
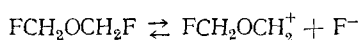
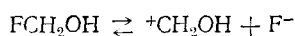


где  $\text{R}=\text{F}, \text{CF}_3$ .

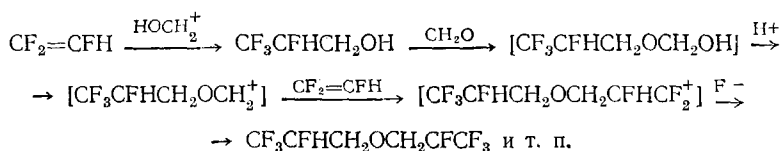
Имеются данные<sup>87</sup>, что раствор параформальдегида в безводном фтористом водороде представляет собой равновесную смесь, содержащую 25—30% фторметанола и 70—75% *бис*-фторметилового эфира:



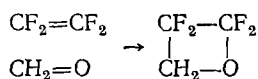
Образование всех продуктов формальдегидных конденсаций фторолефинов в среде HF хорошо объясняется с учетом диссоциации этих соединений по связи  $\text{C}-\text{F}$ :



Участие в этих превращениях *бис*-фторметилового эфира не является, впрочем, обязательным; действие только оксиметилкатиона приводит к тем же результатам:

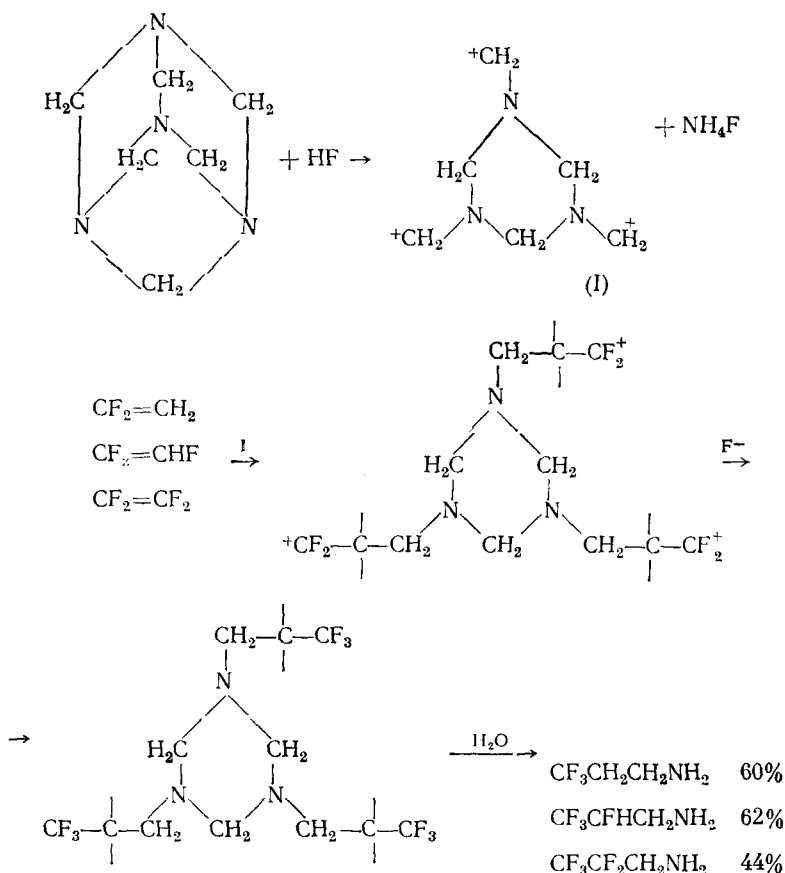


Интересно отметить, что из продуктов реакции тетрафторэтилена с формальдегидом в HF выделен также циклодимер<sup>87</sup>:



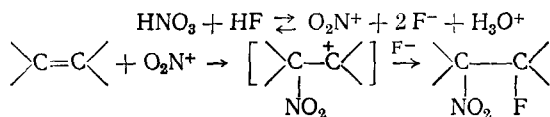
При взаимодействии фторолефинов с раствором уротропина в HF

имеет место реакция аминометилирования<sup>92</sup>:

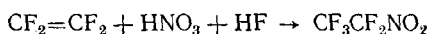


### IX. НИТРОВАНИЕ

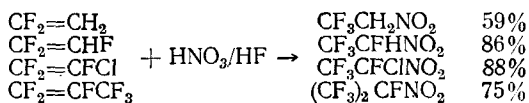
Нитрование фторолефинов может быть осуществлено как по радикальному, так и по ионному механизму. В радикальном процессе нитрующим агентом является мономер двуокиси азота; продуктами реакции являются вицинальные динитросоединения и нитронитриты, гидролиз которых приводит к фторсодержащим нитрокислотам, нитрокетонам или нитроспиртам<sup>93-100</sup>. В ионных же процессах используются различные нитрующие агенты, образующие в условиях реакции катион нитрония. Одна из наиболее исследованных реакций такого типа — нитрофторирование фторолефинов смесью азотной кислоты и безводного фтористого водорода:



Эта реакция в ряду фторолефинов впервые была осуществлена на примере тетрафторэтилена<sup>101</sup>:

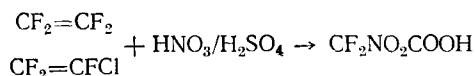


Изучение нитрофторирования несимметричных фторолефинов<sup>102, 103</sup> показало, что ориентация присоединения определяется полярностью двойной связи:

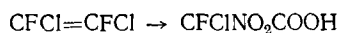


Наиболее легко вступают в реакцию нитрофторирования водород-содержащие фторолефины — фтористый винилиден и трифторэтилен. Они реагируют при барботировании через смесь безводного фтористого водорода и азотной кислоты при  $-60^\circ$ . Тетрафторэтилен и трифторхлорэтилен реагируют при  $10-20^\circ$ <sup>102</sup>, а гексафторпропилен — при нагревании до  $60^\circ$  в автоклаве<sup>103</sup>.

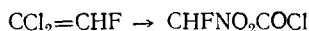
Исследовано также нитрование фторолефинов серноазотной смесью. Продуктами этой реакции являются фторнитрокарбоновые кислоты или их галогенангидриды<sup>104</sup>. Механизм реакции ионный, включает атаку кратной связи катионом нитрония. Так, действие смеси серной и азотной кислот на тетрафторэтилен и трифторхлорэтилен приводит к дифторнитроуксусной кислоте<sup>105</sup>:



Аналогично *симм.*-дифтордихлорэтилен образует фторхлорнитроуксусную кислоту<sup>106</sup>:

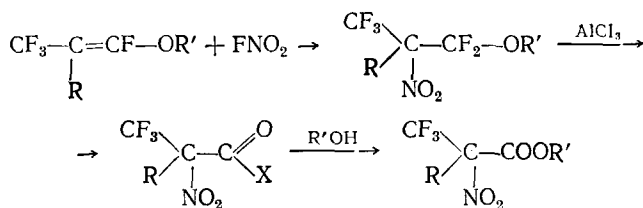


а 1-фтор-2,2-дихлорэтилен — хлорангидрид фторнитроуксусной кислоты<sup>107</sup>:



Пергалоидпропены  $\text{CF}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$  и  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$  образуют хлорангидриды соответственно  $\text{CF}_2\text{ClCCINO}_2\text{COCl}$  и  $\text{CF}_3\text{CCINO}_2\text{COCl}$ <sup>108</sup>.

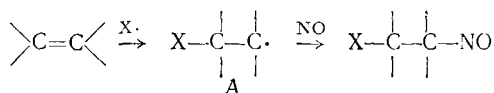
Возможность применения в качестве нитрующего агента фтористого нитрила почти не изучена. Показано, однако, что  $\text{FNO}_2$  присоединяется по кратной связи алкилперфторвиниловых эфиров с образованием простых фторированных нитроэфиров, которые могут быть превращены в эфиры перфторнитрокарбоновых кислот<sup>109</sup>. Таким образом были получены эфиры  $\alpha$ -нитроперфторпропионовой и  $\alpha$ -нитроперфторизомасляной кислот:



где  $\text{R}=\text{F}$ ,  $\text{CF}_3$ ;  $\text{X}=\text{F}$  или  $\text{Cl}$ ;  $\text{R}'$ =алкил.

## X. НИТРОЗИРОВАНИЕ

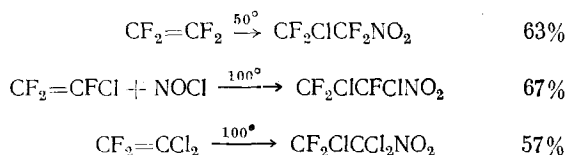
Нитрозирование фторолефинов, т. е. присоединение по кратной связи различных нитрозирующих агентов, например галоидных нитрозилов или окислов азота, представляет большой интерес как возможный общий путь синтеза фторнитрозоалканов и фторнитрозосоединений с функциональными группами. Эти реакции разбиваются на две группы. Первую группу составляют гомолитические процессы:



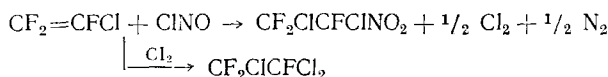
Радикал  $\text{X}\cdot$  атакует двойную связь фторолефина, а промежуточно образующийся радикал  $\text{A}$  стабилизируется путем присоединения радикалоподобной молекулы окиси азота. Таким образом, к фторолефинам присоединяются азотистый ангидрид<sup>110</sup> и хлористый нитрозил<sup>111, 112</sup>.

Другая группа реакций объединяет процессы, для которых доказан или по крайней мере вероятно гетеролитический механизм. Эти реакции рассматриваются независимо от того, приводят ли они к нитрозосоединениям или к продуктам их превращений.

Хлористый нитрозил реагирует с тетрафторэтиленом, трифторхлорэтиленом и *несимм.*-дифтордихлорэтиленом при пропускании через нагретую трубку из стекла «пирекс» с образованием нитросоединений<sup>113</sup>:



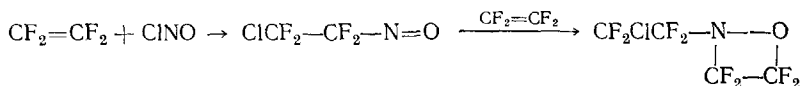
К аналогичным результатам приводит реакция в запаянных стеклянных ампулах<sup>114, 115</sup> или в автоклаве<sup>116</sup> при комнатной температуре; так,  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  образует нитросоединение и 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан:



В случае, если первоначально образующееся нитрозосоединение содержит атом водорода в  $\alpha$ -положении, оно стабилизируется путем нитрозооксимной перегруппировки, например<sup>114, 115</sup>:

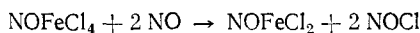
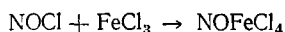
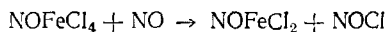
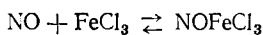


Как легко видеть, во всех вышеприведенных случаях присоединение  $\text{NOCl}$  происходит в соответствии с поляризацией двойной связи. Бромистый нитрозил и тетрафторэтилен в автоклаве при  $55^\circ$  дают  $\text{O}_2\text{NCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ <sup>113</sup>. Промежуточное образование нитрозосоединений подтверждается тем, что при взаимодействии  $\text{ClNO}$  с избытком  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  в автоклаве при  $100^\circ$  основным продуктом является оксазетидин<sup>116</sup>:



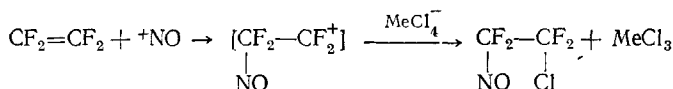
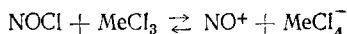
Установлено, что присоединение хлористого нитрозила к тетрафторэтилену в жидкой фазе может происходить по ионному электрофильно-

му механизму. Реакция гладко осуществляется при барботировании  $\text{CF}=\text{CF}_2$  через раствор  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{NOCl}$  при  $-78^\circ$ <sup>117</sup>. При присоединении  $\text{NOCl}$  к  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  и  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  в трубке над  $\text{FeCl}_3$  при  $45^\circ$  были выделены нитрозосоединения, дихлориды, хлорнитро- и динитрозосоединения<sup>118</sup>. Выходы нитрозосоединений порядка 80%. Аналогичные результаты получены при использовании  $\text{NO}$  вместо  $\text{NOCl}$ <sup>119</sup>; авторы считают, что в этом случае первой ступенью реакции является образование хлористого нитрозила из окиси азота и хлорного железа:



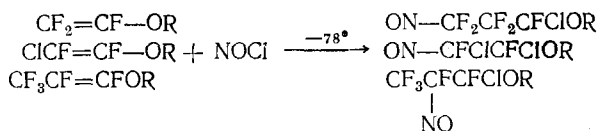
хотя обычно эти процессы идут при температуре более высокой, чем та, при которой происходит взаимодействие  $\text{NO} + \text{FeCl}_3$  с фторолефинами.

Авторы считают, что присоединение  $\text{NOCl}$  к фторолефинам над  $\text{FeCl}_3$  происходит по радикальному механизму, основываясь на господствовавших до недавнего времени представлениях о неспособности фторолефинов к реакциям электрофильного присоединения. Однако, как уже было отмечено, многочисленные исследования последних лет показали, что фторолефины отнюдь не утратили электронодонорных свойств, присущих олефинам, и при определенных условиях вступают в реакции электрофильного присоединения. Сопоставление с результатами, полученными в работе<sup>117</sup> позволяет думать, что механизм этих реакций аналогичен и может быть представлен схемой:



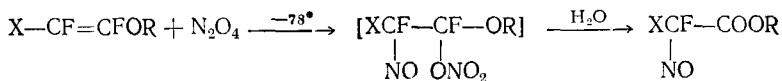
где  $\text{Me}=\text{Al}, \text{Fe}$ .

Не вызывает сомнения электрофильный механизм присоединения хлористого нитрозила к алкилперфторвиниловым эфирам<sup>120</sup>:



где  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ .

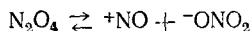
Как было отмечено в главе IX, двуокись азота реагирует с фторолефинами по радикальному механизму с образованием динитрозосоединений и нитронитритов. Совершенно иной характер носит взаимодействие двуокиси азота с алкилперфторвиниловыми эфирами<sup>121</sup>, приводящее, после гидролиза, к эфирам  $\alpha$ -нитрозофторкарбоновых кислот:



где  $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{CF}_3$ ;  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ .

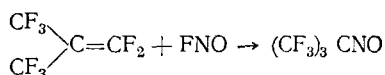
Таким путем получены эфиры дифторнитрозоуксусной  $\text{ONCF}_2\text{COOR}$ , фторхлорнитрозоуксусной  $\text{ONCFCICOOR}$  и  $\alpha$ -нитрозоперфторпропионо-

вой  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{NO})\text{COOR}$  кислот. Димер двуокиси азота выступает в этой реакции как нитрат нитрозония:

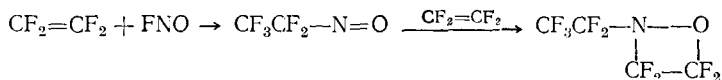


Сопряжение с неподеленной электронной парой атома кислорода придает двойной связи алкилперфторвинилового эфира нуклеофильность, достаточную для взаимодействия с  $\text{N}_2\text{O}_4$  по ионному механизму.

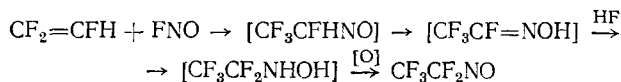
Присоединение фтористого нитрозила к фторолефинам осуществлено впервые Кнунянцем и другими<sup>122</sup>, изучившими взаимодействие  $\text{FNO}$  с  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ,  $\text{CHF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$  и  $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ . Как оказалось, присоединение фтористого нитрозила к перфторизобутилену происходит гладко при комнатной температуре в автоклаве в присутствии небольшого количества  $\text{KF}$  с образованием *трет.*-нитрозоперфторизобутана:



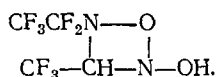
Перфторпропилен реагирует с  $\text{FNO}$  только при нагревании до  $150^\circ$ , в присутствии катализатора —  $\text{CaSO}_4$  на активированном угле. 2-Нитрозоперфторпропан  $(\text{CF}_3)_2\text{CFNO}$  получается с небольшим выходом; главными продуктами реакции являются вещества, образующиеся в результате его дальнейших превращений — гексафторизопропилнитрит  $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{ONO})$  и гексафторацетон  $\text{CF}_3\text{COCF}_3$ , а также в результате побочных процессов радикального характера — нитронитрозоперфторпропан  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{NO})\text{CF}_2\text{NO}_2$ , гидрат нитроперфторацетона  $\text{CF}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CF}_2\text{NO}_2$  и т. п. В отсутствие катализатора образуются исключительно продукты радикального нитрования  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ . Тетрафторэтилен в присутствии  $\text{CaSO}_4/\text{C}$  реагирует с  $\text{FNO}$  при  $70\text{--}80^\circ$ , причем главным продуктом реакции является соответствующий оксазетидин:



Трифторэтилен и фтористый винилиден реагируют с  $\text{FNO}$  очень легко — при комнатной температуре, без катализатора, в инертном растворителе. В случае  $\text{CF}_2=\text{CFH}$  выделен  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{NO}$ ,



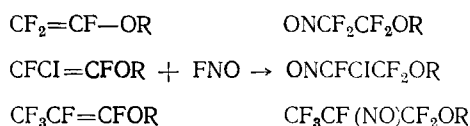
а в случае  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$  — соединение, которому приписана структура



Результаты Кнунянца и сотрудников были впоследствии подтверждены Андреадесом<sup>123</sup>, который показал, что присоединение  $\text{FNO}$  к  $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$  легко происходит и без катализатора. Олефин с центральной двойной связью — перфторбутен-2 — оказался неспособным к присоединению  $\text{FNO}$ , и при высокой температуре ( $200^\circ$ ) давал лишь продукты деструкции —  $\text{CF}_3\text{COF}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$  и т. д.<sup>123</sup>

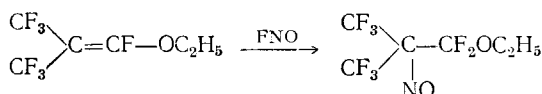


Исключительно легко (при  $-78^\circ$ ) происходит присоединение фтористого нитрозила к алкилперфторвиниловым эфирам<sup>120</sup>:

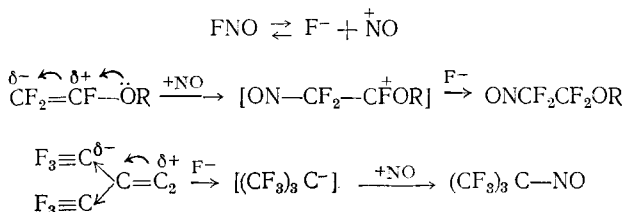


где  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ .

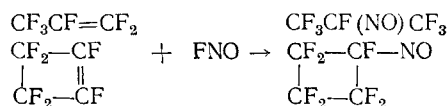
Однако присоединение FNO к этилперфторизобутиленовому эфиру происходит только при комнатной температуре:



Очень легко присоединяется FNO к фторангидриду перфторметакриловой кислоты  $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{COF}$  и бис-трифторметилкетену  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ <sup>124</sup>, отличающимся исключительно высокой электрофильностью. При рассмотрении вышеприведенных реакций присоединения фтористого нитрозила по двойной связи нетрудно заметить интересную особенность, заключающуюся в том, что присоединение легко происходит в случае виниловых эфиров и водородсодержащих фторэтиленов ( $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  и  $\text{CHF}=\text{CF}_2$ ), затрудняется при переходе к  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  и  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$  и затем вновь резко облегчается для  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$ . Такая закономерность находит логическое объяснение в том, что присоединение к виниловым эфирам и первым членам ряда фторолефинов происходит по электрофильному механизму и начинается с атаки нитрозоний-катиона, тогда как к перфторизобутилену фтористый нитрозил присоединяется как нуклеофильный реагент и первым актом реакции является атака кратной связи анионом фтора:



Нуклеофильный механизм присоединения FNO к высшим фторолефинам экспериментально подтвержден<sup>125</sup> тем, что фториды щелочных металлов, особенно в сильно ионизирующих растворителях, являются эффективными катализаторами присоединения. Так, взаимодействие FNO с перфторпропиленом и перфторциклобутеном в сульфолане в присутствии KF и CsF дает соответствующие нитрозосоединения с выходом порядка 70%:

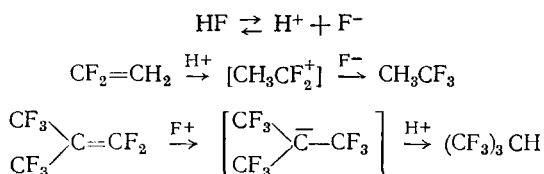


Фториды K и Cs в сульфолане не катализируют реакцию FNO с  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  и  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ; напротив, в присутствии кислот Льюиса, например  $\text{BF}_3$ , в сульфолане, в мягких условиях происходит конверсия реакционной смеси, причем в случае  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  удается с 30%-ным выходом

выделить  $\alpha$ -хлорперфторнитрозоэтан  $\text{CF}_3\text{CFCINO}$ , образование которого соответствует полярности реагентов<sup>126</sup>. Наряду с нитрозоалканом образуется неперегоняющееся масло, по-видимому, сополимер  $\text{CF}_3\text{CFCINO}$  и  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ . Из  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  удастся получить лишь следы  $\text{CF}_3-\text{CF}_2\text{NO}$ , главным продуктом реакции является их сополимер.

Таким образом, в следующем ряду:  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}$ ;  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ ;  $\text{CF}_2=\text{CHF}$ ;  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ;  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ;  $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ ;  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$ ;  $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{COF}$ ;  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  имеет место обращение механизма присоединения фтористого нитрозила. К первым членам этого ряда, включая тетрафторэтилен,  $\text{FNO}$  присоединяется по электрофильному, а начиная с перфторпропилена — по нуклеофильному механизму. Как можно видеть из настоящего обзора, аналогичное обращение механизма имеет место и для ряда других реакций фторолефинов, однако данный случай особенно интересен, так как здесь происходит обращение механизма присоединения одного и того же реагента.

Полную аналогию можно провести с рассмотренной в гл. II реакцией присоединения к фторолефинам фтористого водорода:



#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Fuller, M. Stacey, J. C. Tatlow, C. R. Thomas, *Tetrahedron*, **18**, 123 (1962).
2. J. D. Park, J. R. Lysan, J. R. Lacher, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 711 (1951).
3. А. Я. Якубович, А. П. Сергеев, *ЖОХ*, **35**, 471 (1965).
4. H. Madai, R. Müller, *Z. prakt. Chem.*, **19**, 202 (1963).
5. A. L. Henne, W. Sheppard, E. J. Joung, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3577 (1950).
6. Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, *ДАН*, **114**, 320 (1957).
7. R. J. Koshar, T. C. Simmons, F. W. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1741 (1957).
8. А. Я. Якубович, А. П. Сергеев, И. Н. Беляева, *ДАН*, **161**, 1362 (1965).
9. И. Л. Кнунянц, Р. Н. Стерлин, В. Е. Богачев, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 425.
10. J. D. Park, R. J. Seffl, J. R. Lacher, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 59 (1956).
11. R. N. Haszeldine, J. E. Osborne, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 61.
12. R. N. Haszeldine, B. R. Steele, *Там же*, **1954**, 923.
13. R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave, J. Savory, *Там же*, **1961**, 3779.
14. R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave, J. Savory, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 113.
15. J. H. Simons, T. J. Brice, *Ам. пат.* 2614131 (1952); *C. A.*, **47**, 8770 (1953).
16. J. T. Barr, J. D. Gibson, R. H. Lafferty, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1352 (1951).
17. R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4423.
18. И. Л. Кнунянц, Ли Чжи-юань, В. В. Шокина, *ДАН*, **136**, 610 (1961).
19. M. Hauptschein, M. Braid, A. H. Fainberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2495 (1961).
20. M. Hauptschein, M. Braid, *Там же*, **83**, 2383 (1961).
21. E. R. Bissel, G. C. Shaw, *J. Org. Chem.*, **27**, 1482 (1962).
22. E. R. Bissel, *Там же*, **29**, 252 (1964).
23. *Ам. пат.* 3002030 (1958); *C. A.*, **56**, 4617 (1962).
24. И. Л. Кнунянц, Е. Я. Первова, В. В. Тюленева, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1956**, 843.
25. И. Л. Кнунянц, Е. Я. Первова, В. В. Тюленева, *Там же*, **1961**, 88.
26. Е. Мюллер, *Новые воззрения в органической химии*. М., ИЛ, 1961, стр. 236.
27. Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, *Изв. АН СССР, сер. хим.* (в печати).
28. C. G. Kresnan, *J. Org. Chem.*, **27**, 1813 (1962).
29. Е. П. Мочалина, Б. Л. Дяткин, И. В. Галахов, И. Л. Кнунянц, *ДАН* (в печати).

30. A. L. Henne, J. B. Hinkamp, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1192 (1945).
31. A. I. Henne, T. P. Waalkey, Там же, **68**, 496 (1946).
32. R. N. Haszeldine, J. E. Osborne, J. Chem. Soc., **1956**, 61.
33. C. B. Miller, L. B. Smith, Ам. пат. 2669590 (1954). С. А., **49**, 2477 (1955).
34. A. L. Henne, R. C. Arnold, J. Am. Chem. Soc., **70**, 758 (1948).
35. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1953**, 3565.
36. R. N. Haszeldine, Там же, **1953**, 3559.
37. A. F. Benning, F. B. Downing, R. J. Plunkett, Ам. пат. 2365516 (1944), С. А., **39**, 4618 (1945).
38. J. D. Park, M. L. Sharrah, J. R. Lacher, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2339 (1949).
39. И. Л. Кнунянц, И. В. Мартынов, Э. Г. Быховская, Авт. свид. СССР № 106777 (1957); С. А., **52**, 2047 (1958).
40. И. Л. Кнунянц, В. В. Шокина, И. Д. Кулешова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1693.
41. F. M. Teumas, Ам. пат. 3130238 (1964); С. А., **61**, 11891 (1964).
42. В. А. Губанов, А. В. Туманова, И. М. Долгопольский, В. А. Щербakov, ЖОХ, **34**, 2802 (1964).
43. R. E. Banks, R. N. Haszeldine, D. R. Taylor, Proc. Chem. Soc., **1964**, 121.
44. R. E. Banks, R. N. Haszeldine, D. R. Taylor, J. Chem. Soc., **1965**, 978.
45. И. Л. Кнунянц, М. П. Красуская, Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 723.
46. И. Л. Кнунянц, С. Т. Кочарян, Ю. А. Чебурков, М. Д. Баргамова, Е. М. Рохлин, ДАН, **165**, 827 (1965).
47. R. A. David, Ам. пат. 2878156 (1956); С. А., **53**, 10652 (1959).
48. J. D. Calfee, Ам. пат. 2570917 (1951); С. А., **46**, 1666 (1952).
49. J. D. Calfee, P. A. Florio, Ам. пат. 2628972 (1953); С. А., **48**, 1413 (1954).
50. H. H. Gibbs, W. L. Edens, R. N. Griffin, J. Org. Chem., **26**, 4140 (1961).
51. W. L. Edens, Ам. пат. 3083220 (1963); С. А., **59**, 6258 (1963).
52. Jang Hsi-Kwei, Acta Chim. Sinica, **26**, 330 (1957); С. А., **52**, 15493 (1958); РЖХим, **1958**, 46838.
53. М. А. Дмитриев, Г. А. Сокольский, И. Л. Кнунянц, Хим. наука и пром., **3**, 826 (1959).
54. М. А. Дмитриев, Г. А. Сокольский, И. Л. Кнунянц, ДАН, **124**, 581 (1959).
55. М. А. Дмитриев, Г. А. Сокольский, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 847.
56. D. C. England, M. A. Dietrich, R. V. Lindsey, Chem. Eng. News, **1960**, № 9, 63.
57. D. C. England, M. A. Dietrich, R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6181 (1960).
58. C. G. Krespan, Ам. пат. 2844614 (1958); С. А., **53**, 3061 (1959); J. Org. Chem., **25**, 105 (1960).
59. E. G. Howard, W. J. Middleton, Ам. пат. 2970173 (1961). С. А., **55**, 14312 (1961).
60. P. F. Aldrich, E. G. Howard, W. J. Linn, W. J. Middleton, W. H. Sharkey, J. Org. Chem., **28**, 184 (1963).
61. W. T. Miller, M. B. Freedman, J. H. Fried, H. F. Koch, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4105 (1961).
62. W. T. Miller, M. B. Freedman, Там же, **85**, 180 (1963).
63. W. J. Middleton, W. T. Miller, Англ. пат. 886598 (1962); С. А., **57**, 11231 (1962).
64. H. Goldwhite, R. N. Haszeldine, R. N. Mukherdjee, J. Chem. Soc., **1961**, 3825.
65. P. Tarrant, D. E. O'Connor, J. Org. Chem., **29**, 2012 (1964).
66. D. D. Coffman, R. Cramer, G. W. Rigby, J. Am. Chem. Soc., **71**, 979 (1949).
67. R. M. Joyce, Ам. пат. 2462402 (1949); С. А., **43**, 3834 (1949).
68. Англ. пат. 583874 (1947); С. А., **41**, 5141 (1947).
69. D. D. Coffman, M. S. Raasch, G. W. Rigby, P. L. Barrick, W. E. Hanford, J. Org. Chem., **14**, 747 (1949).
70. A. L. Henne, D. W. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5303 (1951).
71. P. R. Austin, Ам. пат. 2449360 (1948); С. А., **43**, 661 (1949).
72. Англ. пат. 581254 (1946); С. А., **41**, 2427 (1947).
73. J. H. Barr, J. D. Gibson, R. H. Lafferty, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1352 (1951).
74. И. Л. Кнунянц, Р. Н. Стерлин, Л. Н. Пинкина, Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 296.
75. F. S. Fawcett, C. W. Tullock, D. D. Coffmann, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4275 (1962).
76. R. D. Smith, F. S. Fawcett, D. D. Coffmann, Там же, стр. 4285.
77. F. S. Fawcett, Ам. пат. 3113967 (1963); С. А., **60**, 5339 (1964).

78. H. Prins, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **51**, 469 (1932).  
79. M. S. Raasch, *Ам. пат.* 2452791 (1948); *С. А.*, **43**, 2224 (1949).  
80. D. D. Coffmann, M. S. Raasch и другие, *J. Org. Chem.*, **14**, 747 (1949).  
81. E. T. McBee, W. F. Marzluff, O. R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 444 (1952).  
82. И. Л. Кнунянц, Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман, Е. П. Мочалина, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 1676.  
83. И. Л. Кнунянц, Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман, Е. П. Мочалина, *Ж. ВХО им. Менделеева*, **6**, 114 (1961).  
84. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, И. Л. Кнунянц, *ДАН*, **139**, 106 (1961).  
85. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, *Авт. свид. СССР № 154857* (1962).  
86. Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, *Ж. ВХО им. Менделеева* (в печати).  
87. V. Weintraug, *J. Org. Chem.*, **28**, 492 (1963).  
88. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, *Авт. свид. СССР № 154858* (1962); *Ж. ВХО им. Менделеева* (в печати).  
89. Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, *Там же* (в печати).  
90. V. Weintraug, *Ам. пат.* 2992276 (1961); *С. А.*, **55**, 23347 (1961).  
91. V. Weintraug, *Ам. пат.* 2999884 (1961); *С. А.*, **56**, 325 (1962).  
92. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, А. В. Подольский, *Авт. свид. СССР по заявке № 1004619/23—4* (1965); *Изв. АН СССР, сер. хим.* (в печати).  
93. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, *ДАН*, **111**, 1035 (1958).  
94. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, *ДАН*, **112**, 67 (1958).  
95. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1957**, 1439.  
96. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, В. А. Комаров, *Ж. ВХО им. Менделеева*, **7**, 709 (1962).  
97. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, Б. Л. Дяткин, В. А. Комаров, *Там же*, **8**, 231 (1963).  
98. И. Л. Кнунянц, Б. Л. Дяткин, А. В. Фокин, В. А. Комаров, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1425.  
99. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, Ю. М. Косырев, И. Н. Сорочкин, К. В. Фросина, *Там же*, **1963**, 1772.  
100. А. В. Фокин, В. А. Комаров, И. Н. Сорочкин, С. М. Давыдова, *Ж. ВХО им. Менделеева*, **10**, 354 (1965).  
101. А. И. Титов, *ДАН*, **149**, 330 (1963).  
102. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, И. Н. Рожков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1963**, 1946.  
103. И. Л. Кнунянц, Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман, И. Н. Рожков, В. А. Комаров, *Ж. ВХО им. Менделеева*, **8**, 709 (1963).  
104. И. В. Мартынов, Ю. Л. Кругляк, *Там же*, **8**, 237 (1963).  
105. И. В. Мартынов, Ю. Л. Кругляк, С. П. Макаров, *ЖОХ*, **33**, 3386 (1963).  
106. И. В. Мартынов, Ю. Л. Кругляк, С. П. Макаров, *ЖОХ*, **33**, 3384 (1963).  
107. И. В. Мартынов, Ю. Л. Кругляк, *ЖОХ*, **35**, 967 (1965).  
108. И. В. Мартынов, Ю. Л. Кругляк, С. П. Макаров, В. Г. Ткачев, *ЖОХ*, **33**, 3388 (1963).  
109. Б. Л. Дяткин, Р. А. Беккер, И. Л. Кнунянц, *ДАН* (в печати).  
110. А. Я. Якубовичи другие, *ЖОХ*, **30**, 2406 (1960).  
111. А. Я. Якубовичи другие, *ЖОХ*, **30**, 2409 (1960).  
112. J. D. Park, *J. Org. Chem.*, **26**, 4017 (1961).  
113. R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2075.  
114. А. Я. Якубович, В. А. Шпанский, А. Л. Лемке, *ДАН*, **96**, 773 (1954).  
115. А. Я. Якубович, В. А. Шпанский, А. Л. Лемке, *ЖОХ*, **24**, 2257 (1954).  
116. D. A. Barr, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1151.  
117. А. И. Титов, *ДАН*, **149**, 619 (1963).  
118. J. D. Park, A. P. Stefani, J. R. Lacher, *J. Org. Chem.*, **26**, 4017 (1961).  
119. J. D. Park, A. P. Stefani, J. R. Lacher, *J. Org. Chem.*, **26**, 3319 (1961).  
120. Б. Л. Дяткин, Р. А. Беккер, Ю. С. Константинов, И. Л. Кнунянц, *ДАН*, **165**, 1305 (1965).  
121. Б. Л. Дяткин, Р. А. Беккер, И. Л. Кнунянц, *ДАН*, **166**, 106 (1966).  
122. И. Л. Кнунянц, Э. Г. Быховская, В. Н. Фросин, Я. М. Кисель, *ДАН*, **132**, 123 (1960).  
123. S. Andreades, *J. Org. Chem.*, **27**, 4163 (1962).  
124. Ю. А. Чебурков, Н. Мухамадалиев, И. Л. Кнунянц, *ДАН*, **165**, 127 (1965); *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 1982.  
125. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, Р. А. Беккер, И. Л. Кнунянц, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 585.  
126. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, Р. А. Беккер, С. Р. Стерлин, И. Л. Кнунянц, *Ж. ВХО им. Менделеева* (в печати).