

УДК 547.321

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ
В РЯДУ ФТОРОЛЕФИНОВ

Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина и И. Л. Кунянец

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

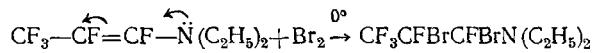
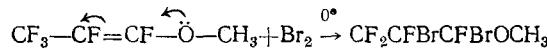
Специфические свойства фторолефинов, проявляющиеся в необычайной легкости их реакций с нуклеофильными реагентами (спиртами, аминами, меркаптанами, магнийорганическими соединениями и др.) в настоящее время хорошо известны и уже не вызывают удивления; они находят естественное объяснение в электроно-акцепторном 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 π -связи фторолефинов, так и в практическом отношении, как возможные пути синтеза новых классов фторорганических соединений. Многочисленные исследования, проведенные в последние годы, показали, что π -связь фторолефинов в определенной степени сохраняет нуклеофильные свойства, присущие двоесвязанным 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 выраженным 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.

I. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

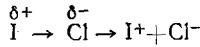
Присоединение галогенов по кратной связи фторолефинов происходит в большинстве случаев по радикальному механизму — в результате фотохимического процесса или термически. Примеры, когда условия реакции (низкая температура, применение соответствующих катализаторов и т. д.) свидетельствуют в пользу ионного 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° ¹. Описано присоединение хлора к трифторэтилену при 100° в присутствии FeCl_3 ², причем, по-видимому, реакция не требовала таких жестких условий, так как показано, что присоединение брома к трифторэтилену легко происходит при 20° , без катализаторов, в темноте³. Фтористый винилиден и тетрафторэтилен легко бромируются при -10° ⁴. 2-Трифторметилпропилен и 1-хлор-трифторметилпропилен присоединяют хлор количественно в темноте в присутствии следов FeCl_3 ⁵.

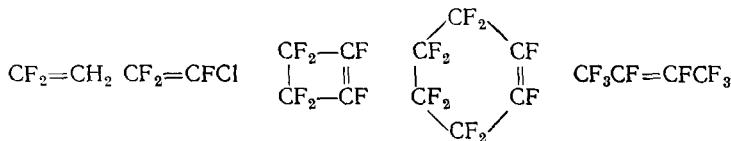
Несомненно, электрофильной реакцией является присоединение галогенов к перфторвиниловым эфирам^{6,7} и перфторвиниламинам^{6,8}, где электронная плотность двойной связи весьма высока за счет сопряжения с неподеленной электронной парой кислорода или азота:



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



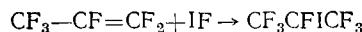
Действительно, чем больше разница в электроотрицательности галогенов, тем легче происходит присоединение смешанных галогенов к фторолефинам. Присоединение IF к фторолефинам $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ ⁹, $\text{CF}_2=\text{CHF}$ ¹⁰, $\text{CF}_2=\text{CH}_2$, перфторцикlobутену¹¹, перфторциклогексену¹¹, $\text{CFCI}=\text{CHF}$ ¹ происходит в соответствии с поляризацией реагентов и в каждом случае дает единственный продукт присоединения с хорошим выходом. Легкость присоединенияmonoхлористого иода к фторолефинам уменьшается в ряду¹¹:



Присоединение IBr к $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ ¹² 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 monoфторидов 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 $IF^{13, 14, 15}$ и BrF^{13} , например:



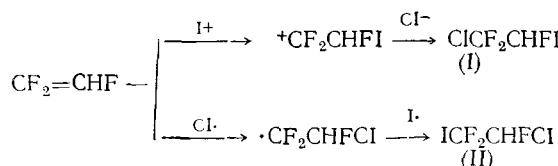
Более сложный ход реакции наблюдается при присоединении смешанных галогенов к трифторхлорэтилену $CF_2=CFCI$. Двойная связь трифторхлорэтилена поляризована таким образом, что относительный положительный заряд сосредоточен на дифторметиленовой группе, так как вследствие меньшей длины связи $C-F$ по сравнению со связью $C-Cl$ свободная электронная пара фтора участвует в сопряжении с π -электронами двойной связи в большей степени, чем свободная электронная пара хлора.

Согласно первоначальным сообщениям^{16, 17}, присоединение хлористого иода к трифторхлорэтилену приводит к единственному продукту — 1,2-дихлортрифторидэтану $CF_2ClCFClI$, образование которого соответствует полярности реагентов. Однако впоследствии рядом исследований^{18, 19, 20} 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 работ¹⁸ как доказательство радикального механизма присоединения ICl к $CF_2=CFCI$. Действительно, присоединение ICl к $CF_2=CFCI$ в условиях гомолитической реакции — в газовой фазе при ультрафиолетовом облучении дает смесь обоих изомеров²¹. Тем не менее причиной двойственной ориентации в жидкофазных процессах являются, по-видимому, чисто стерические факторы, делающие возможным электрофильное присоединение в направлении, противоположном тому, которое диктуется поляризацией двойной связи¹³. 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:

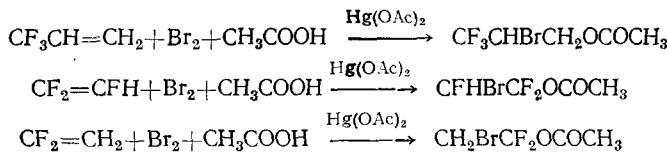


Действительно, в жидкофазной реакции образуется почти исключительно I, тогда как при ультрафиолетовом облучении количество II возрастает до 26—36%²².

Смесь обоих возможных изомеров образуется при действии IF и BrF на трифторхлорэтилен^{13, 14} и IF на несимметричный дифтордихлорэтилен $CF_2=CCl_2$ ²³. Причины этого явления, по-видимому, те же, что причины двойственной ориентации в реакции ICl с $CF_2=CFCI$.

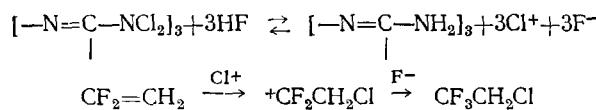
Фторолефины способны вступать в реакции сопряженного присоединения галогенов. Водородсодержащие фторолефины, такие как

$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHF}$ 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 превращений²⁴:

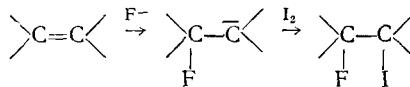


Аналогично происходит реакция в присутствии CCl_3COOH , CF_3COOH и CHF_2COOH ²⁵. Механизм присоединения, несомненно, тот же, что механизм известных реакций галоидирования олефинов в воде, спирте или уксусной кислоте, когда основными продуктами реакции являются галоидгидрины или их эфиры²⁶.

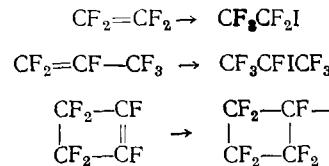
Сопряженное присоединение хлора и фтора к фтористому винилидену происходит при действии гексахлормеламина в безводном фтористом водороде²⁷:



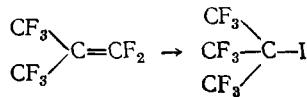
Недавно показано также сопряженное присоединение галогенов к фторолефинам по нуклеофильному механизму, происходящее при действии фтористого калия и иода в автоклаве²⁸:



В реакцию вступают такие фторолефины, как тетрафторэтилен, гексафторпропилен, высшие α -перфторолефины, перфторцикlobутен:



Перфторизобутилен образует перфтор-*трет*-бутилиодид с выходом 86% при действии KF и I_2 в нитробензоле при 170° ²⁹:

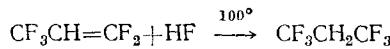
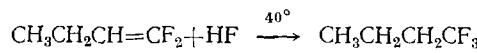


Таким образом, этот метод позволяет вовлекать в сопряженное галоидирование такие фторолефины, которые в условиях электрофильной реакции не реагируют с галогенами или реагируют с большим трудом.

II. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ

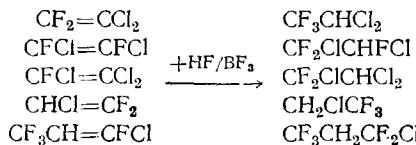
Имеется довольно много примеров присоединения галогеноводородов к фторолефинам по электрофильному механизму. Прежде всего это относится к водородсодержащим фторолефинам. Так, 1,1-дифторбутен-1³⁰

и 2-гидроперфторпропен³¹ присоединяют HF при нагревании без катализаторов, в соответствии с поляризацией реагентов:

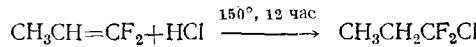


Некаталитически присоединяются галогеноводороды также к фтористому винилидену³².

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 AlF_3 при 300° ³³. Успешно был применен в качестве катализатора BF_3 ³⁴:



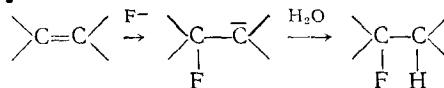
1,1-Дифторпропен присоединяет HCl в присутствии AlCl_3 ³⁵:



Аналогично присоединение HBr к гексафторпропилену катализируется AlBr_3 ³⁶.

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 реагентов³⁷—⁴⁰. Механизм этих реакций, по всей вероятности, ионный, причем очевидно, что он может быть как электрофильным, так и нуклеофильным. Легкость присоединения к перфторизобутилену по сравнению с перфторпропиленом свидетельствует о нуклеофильном механизме, тогда как для фторпроизводных этилена более вероятен электрофильный механизм.

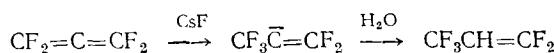
Ряд фторолефинов легко присоединяет фтористый водород при действии воды в присутствии фторидов щелочных металлов, т. е. по нуклеофильному механизму⁴¹:



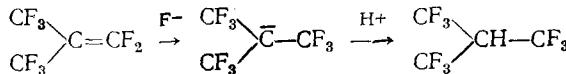
Таким же образом присоединяют фтористый водород перфторметилвиниловый эфир⁴²:



и перфтораллен^{43, 44}:

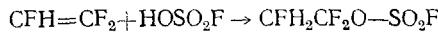


В условиях нуклеофильной реакции особенно легко происходит присоединение фтористого водорода к перфторизобутилену^{45, 46}:

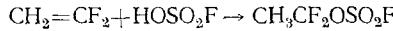


III. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДРУГИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Фторсульфоновая кислота присоединяется к трифторэтилену при атмосферном давлении и $20-30^\circ$ ⁴⁷:



В аналогичных условиях получены аддукты фторсульфоновой кислоты с фтористым винилиденом и 1,1-дифтор-2-хлорэтиленом^{48, 49}:

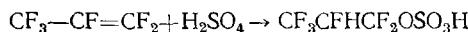


В случае перфторолефинов нужны более жесткие условия. Так, для присоединения FSO_3H к тетрафторэтилену, гексафторпропилену, 4-гидроперфторбутену-1, перфторгептену-1 и 8-гидроперфтороктену-1 необходимо нагревание в автоклаве при $150-200^\circ$ в течение нескольких часов:



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:

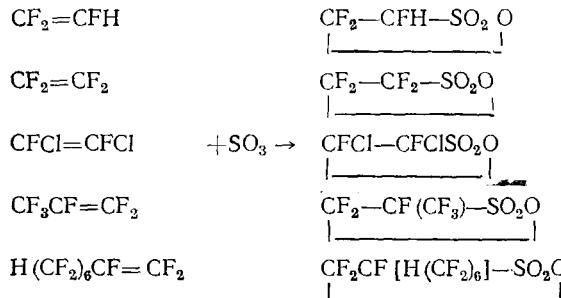


Во всех случаях направление присоединения соответствует поляризации двойной связи^{50, 51}.

IV. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СЕРНОГО АНГИДРИДА

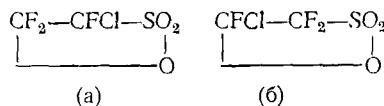
Как было уже отмечено, фторолефины выступают как электроподонорные соединения по отношению к реагентам, электрофильность которых особенно велика. Реакцией, в которой это свойство фторолефинов находит яркое проявление, является их взаимодействие с серным ангидридом.

Рядом исследований показано⁵²⁻⁵⁷, что фторолефины легко присоединяют серный ангидрид с образованием циклоаддуктов — β -сультонов. Начальным актом реакции, несомненно, является атака кратной связи положительно заряженным атомом серы серного ангидрида:

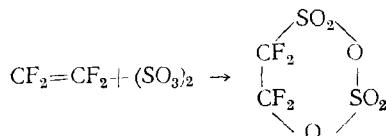


Из вышеприведенных примеров видно, что в случае несимметричных фторолефинов присоединение серного ангидрида происходит в соответствии с поляризацией кратной связи. Что касается трифторхлорэтилена, то для него опубликованы противоречивые данные. Дмитриев, Сокольский и Кнуянц⁵³⁻⁵⁵ получили только один изомер продукта при-

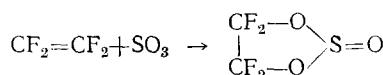
соединения — трифттор- α -хлор- β -сультон (а), образующийся в соответствии с полярностью реагентов, тогда как по данным Ингленда и других^{56, 57} аддукт представляет собой смесь обоих возможных изомеров — (а) и (б):



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

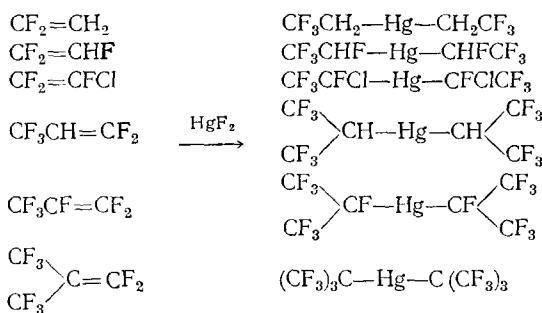


Отмечено также образование тетрафторэтиленсульфита⁵⁷:

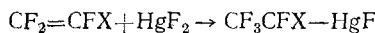


V. МЕРКУРИРОВАНИЕ

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^{58—63}. Следующий ряд примеров показывает довольно широкую область приложения этой реакции:



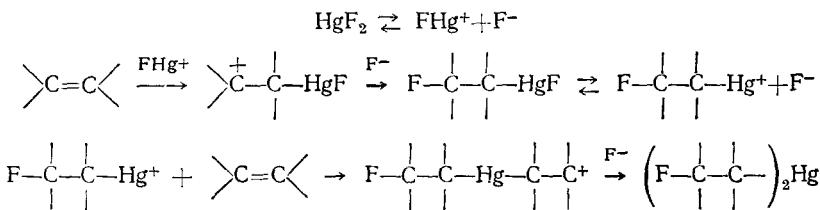
Присоединение фторида ртути к трифторхлорэтилену и тетрафторэтилену при 100° в автоклаве, но без растворителя, приводит с небольшими выходами к соответствующим перфторалкилмеркурфторидам⁶⁴:



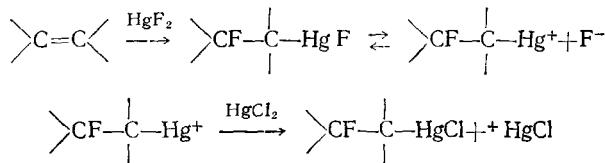
где $X = F, Cl$

Фторолефины с неконцевой кратной связью, такие как перфторцикло-
бутил и 2,3-дихлорперфторбутил-2, не присоединяют HgF_2^{65} . 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 перфторалкилмеркурхлориды⁶²:

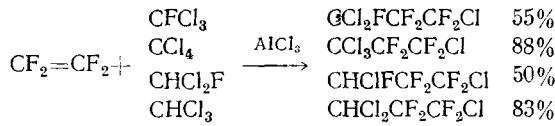


Предложенный в одной из работ⁶⁴ нуклеофильный механизм присоединения фторида ртути кажется маловероятным.

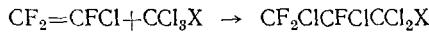
Следует отметить, что реакция с HgF_2 представляет собой единственный пример электрофильного присоединения по двойной связи перфторизобутилена. В отличие от других фторолефинов, взаимодействие $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$ с HgF_2 происходит при $180-200^\circ$ ⁶⁰.

VI. АЛКИЛИРОВАНИЕ

Тетрафторэтилен в присутствии хлористого алюминия конденсируется с трифторхлорметаном, четыреххлористым углеродом, дифторхлорметаном и хлороформом⁶⁶⁻⁶⁸:

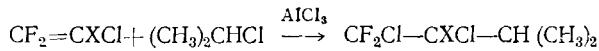


Алкилирование несимметричных фторолефинов происходит согласно полярности кратной связи. Сообщение⁶⁹ о присоединении CCl_3F , CCl_4 , CHFCl_2 и CHCl_3 в присутствии AlCl_3 к трифторхлорэтилену против полярности оказалось ошибочным⁷⁰. Показано, что присоединение к $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ CCl_4 и CHCl_3 ^{71, 72} также происходит согласно поляризации двойной связи:



где $\text{X}=\text{Cl}$, H .

Описано также присоединение хлористого изопропила к трифторхлорэтилену и *несимм.*-дифтордихлорэтилену в присутствии AlCl_3 ⁷³:

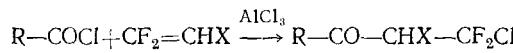


где $\text{X}=\text{F}$, Cl .

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

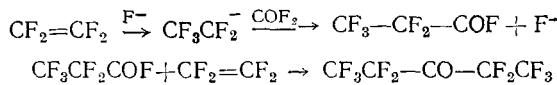
VII. АЦИЛИРОВАНИЕ

Присоединить хлорангидриды карбоновых кислот по электрофильному механизму в присутствии хлористого алюминия (по реакции Кондакова) удалось только к фтористому винилидену и трифторэтилену⁷⁴. Направление присоединения соответствует полярности исходных веществ:



где $X = \text{H}, \text{F}; R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7$

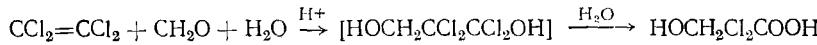
Одновременно происходит полное или частичное замещение фтора на хлор и образуются продукты дальнейших конденсаций. Ацилирование перфторолефинов удается осуществить только по нуклеофильному механизму. Дифторфосген в присутствии фторидов щелочных металлов присоединяется к перфторолефинам, давая хлорангидриды перфторкарбоновых кислот. Хлорангидриды перфторкарбоновых кислот реагируют аналогично с образованием перфторкетонов⁷⁵⁻⁷⁷:



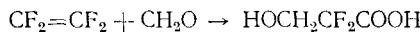
VIII. КОНДЕНСАЦИИ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

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

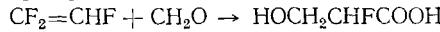
В случае галогенолефинов образуются β -оксикислоты или их производные, например⁷⁸:



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 кислоте⁷⁹⁻⁸¹:



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



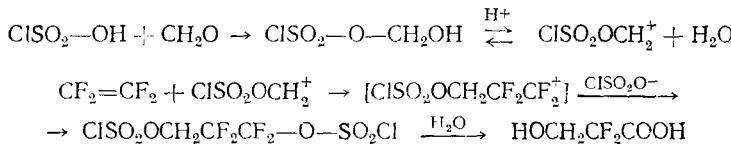
Гораздо более эффективными катализаторами этой реакции, чем серная кислота, являются хлорсульфоновая и фторсульфоновая кислоты, в присутствии которых формальдегид может быть введен в конденсацию с тетрафторэтиленом, трифторхлорэтиленом, 1,2-дифтор-1,2-дихлорэтиленом и гексафторпропиленом^{83, 84}. Во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

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{COOH}$	62,6%
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$	$\text{HOCH}_2\text{CFCOOH}$	41,3%
	CF_3	
$\text{CFCI}=\text{CFCI} + \text{CH}_2\text{O} + \text{CISO}_3\text{H} \rightarrow$	$\text{HOCH}_2\text{CFCICOOH}$	50%
$\text{CF}_2=\text{CFCI}$	$\text{HOCH}_2\text{CFCICOOH}$	19,8%
	$\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{COOH}$	30,5%

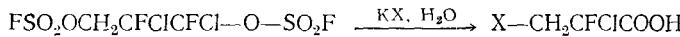
В случае трифторэтилена и гексафторпропилена образование соответственно α -фторгидракриловой и α -фтор- α -трифторметилгидракриловой кислот находит в соответствии с полярностью двойной связи фторолефинов. Для трифторхлорэтилена следовало ожидать, что конденсация его с формальдегидом приведет к α -фтор- α -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 α , α -дифторгидракриловой кислоты, образование которого нельзя представить иначе, как результат электрофильной атаки на CF_2 -группу, т. е. на атом углерода, заряженный положительно по сравнению с атомом углерода группы 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 FSO_3H и ClSO_3H может быть представлена следующей схемой:

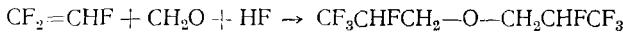
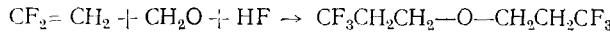


Промежуточные галогенсульфонаты обладают высокой алкилирующей способностью, что позволяет использовать их для получения соответствующих β -галогенкарбоновых кислот^{82, 83}:

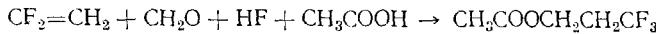
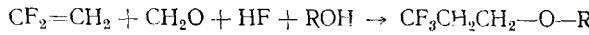


где $\text{X}=\text{Cl, Br}$.

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 эфиры⁸⁵⁻⁸⁷:



Конденсация в присутствии спиртов дает соответствующие смешанные простые эфиры^{88, 89}, а в присутствии уксусной кислоты — фторалкилацетаты⁸⁹:



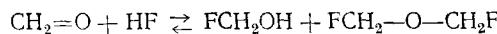
В случае трифторэтилена наряду с эфиром $(\text{CF}_3\text{CFHCH}_2)_2\text{O}$ образуется спирт $\text{CF}_3\text{CFHCH}_2\text{OH}$. Спирты или их фторметиловые эфиры яв-

ляются главными продуктами конденсации формальдегида с перфторолефинами — тетрафторэтиленом и гексафторпропиленом^{87, 90, 91}:

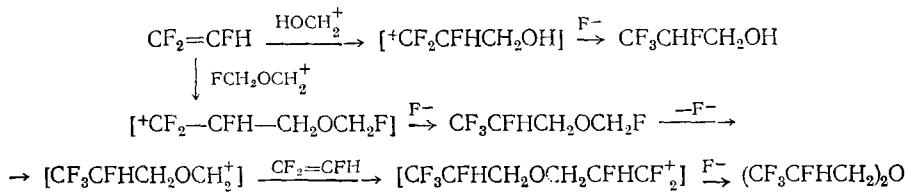
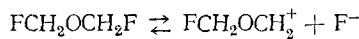
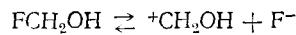


где $\text{R}=\text{F, CF}_3$.

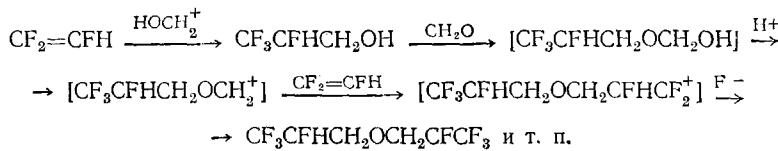
Имеются данные⁸⁷, что раствор параформальдегида в безводном фтористом водороде представляет собой равновесную смесь, содержащую 25—30% фторметанола и 70—75% *бис*-фторметилового эфира:



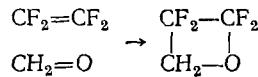
Образование всех продуктов формальдегидных конденсаций фторолефинов в среде HF хорошо объясняется с учетом диссоциации этих соединений по связи C—F:



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

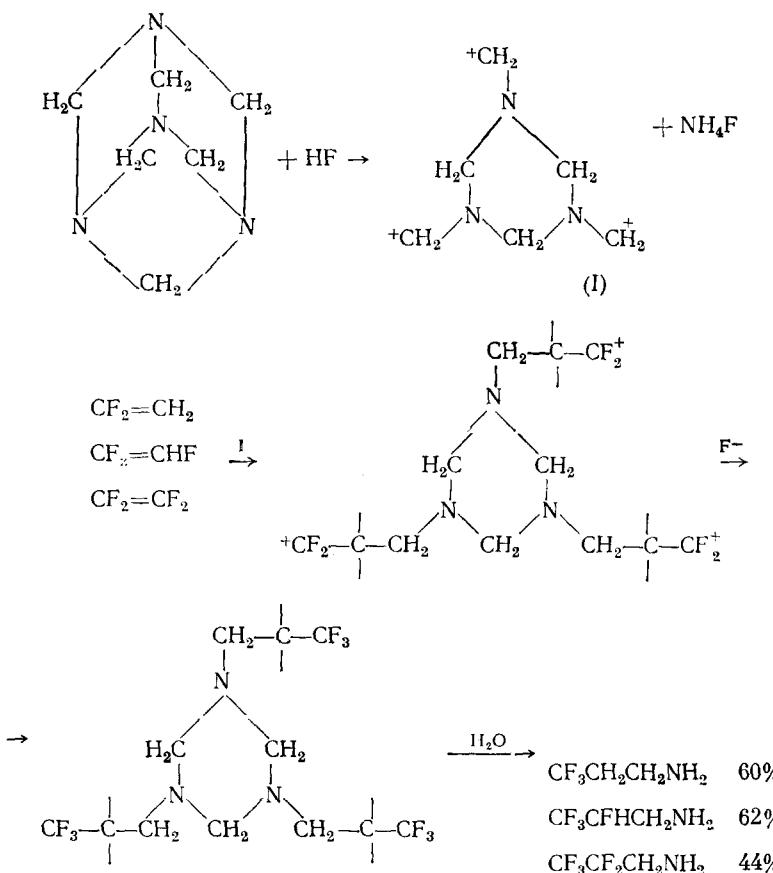


Интересно отметить, что из продуктов реакции тетрафторэтилена с формальдегидом в HF выделен также циклодимер⁸⁷:



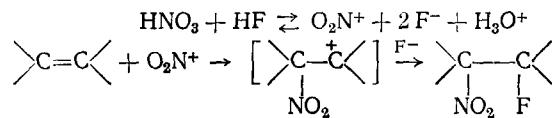
При взаимодействии фторолефинов с раствором уротропина в HF

имеет место реакция аминометилирования ⁹²:

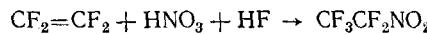


IX. НИТРОВАНИЕ

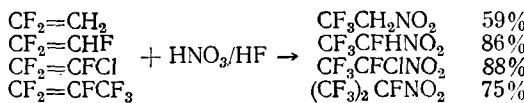
Нитрование фторолефинов может быть осуществлено как по радикальному, так и по ионному механизму. В радикальном процессе нитрующим агентом является мономер двуокиси азота; продуктами реакции являются вицинальные динитросоединения и нитронитриты, гидролиз которых приводит к фторсодержащим нитрокислотам,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



Эта реакция в ряду фторолефинов впервые была осуществлена на примере тетрафторэтилена ¹⁰¹:

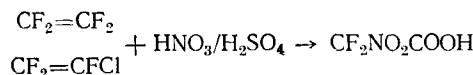


Изучение нитрофторирования несимметричных фторолефинов^{102, 103} показало, что ориентация присоединения определяется полярностью двойной связи:

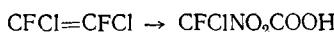


Наиболее легко вступают в реакцию нитрофторирования водород-содержащие фторолефины — фтористый винилиден и трифторэтилен. Они реагируют при барботировании через смесь безводного фтористого водорода и азотной кислоты при -60° . Тетрафторэтилен и трифторхлорэтилен реагируют при $10-20^\circ$ ¹⁰², а гексафторпропилен — при нагревании до 60° в автоклаве¹⁰³.

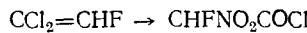
Исследовано также нитрование фторолефинов серноазотной смесью. Продуктами этой реакции являются фторнитрокарбоновые кислоты или их галогенангидриды¹⁰⁴. Механизм реакции ионный, включает атаку кратной связи катионом нитрония. Так, действие смеси серной и азотной кислот на тетрафторэтилен и трифторхлорэтилен приводит к дифторнитроуксусной кислоте¹⁰⁵:



Аналогично *симм.*-дифтордихлорэтилен образует фторхлорнитроуксусную кислоту¹⁰⁶:

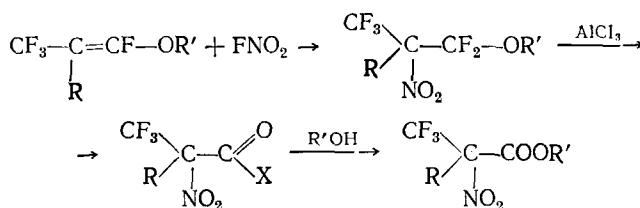


а 1-фтор-2,2-дихлорэтилен — хлорангидрид фторнитроуксусной кислоты¹⁰⁷:



Пергалоидпропены $\text{CF}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$ и $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$ образуют хлорангидриды соответственно $\text{CF}_2\text{ClCClNO}_2\text{COCl}$ и $\text{CF}_3\text{CClNO}_2\text{COCl}$ ¹⁰⁸.

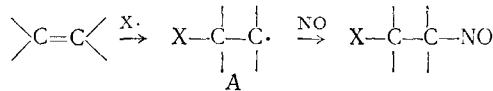
Возможность применения в качестве нитрующего агента фтористого нитрила почти не изучена. Показано, однако, что FNO_2 присоединяется по кратной связи алкилперфторвиниловых эфиров с образованием простых фторированных нитроэфиров, которые могут быть превращены в эфиры перфторнитрокарбоновых кислот¹⁰⁹. Таким образом были получены эфиры α -нитроперфторпропионовой и α -нитроперфторизомасляной кислот:



где $\text{R}=\text{F}$, CF_3 ; $\text{X}=\text{F}$ или Cl ; $\text{R}'=\text{алкил}$.

Х. НИТРОЗИРОВАНИЕ

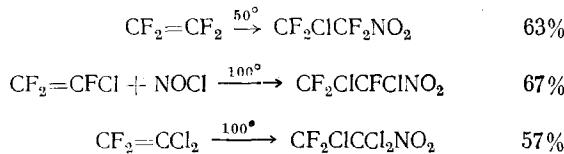
Нитрозирование фторолефинов, т. е. присоединение по кратной связи различных нитрозирующих агентов, например галоидных нитрозилов или окислов азота, представляет большой интерес как возможный общий путь синтеза фторнитроалканов и фторнитрозосоединений с функциональными группами. Эти реакции разбиваются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



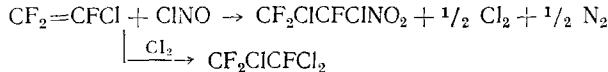
Радикал X· атакует двойную связь фторолефина, а промежуточно образующийся радикал A стабилизуется путем присоединения радикалоподобной молекулы окиси азота. Таким образом, к фторолефинам присоединяются азотистый ангидрид¹¹⁰ и хлористый нитрозил^{111, 112}.

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

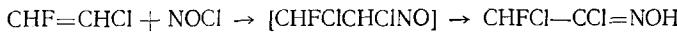
Хлористый нитрозил реагирует с тетрафторэтиленом, трифторхлорэтиленом и несимм.-дифтордихлорэтиленом при пропускании через нагретую трубку из стекла «пирекс» с образованием нитросоединений¹¹³:



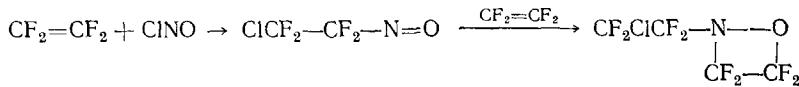
К аналогичным результатам приводит реакция в запаянных стеклянных ампулах^{114, 115} или в автоклаве¹¹⁶ при комнатной температуре; так, $\text{CF}_2=\text{CFCI}$ образует нитросоединение и 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан:



В случае, если первоначально образующееся нитрозосоединение содержит атом водорода в α -положении, оно стабилизуется путем нитро-зооксимной перегруппировки, например^{114, 115}:

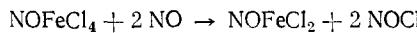
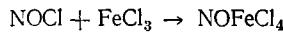
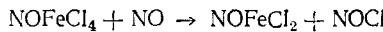
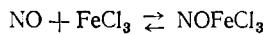


Как легко видеть, во всех вышеприведенных случаях присоединение NOCl происходит в соответствии с поляризацией двойной связи. Бромистый нитрозил и тетрафторэтилен в автоклаве при 55° дают $\text{O}_2\text{NCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ ¹¹³. Промежуточное образование нитрозосоединений подтверждается тем, что при взаимодействии ClNO с избытком $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ в автоклаве при 100° основным продуктом является оксазетидин¹¹⁶:



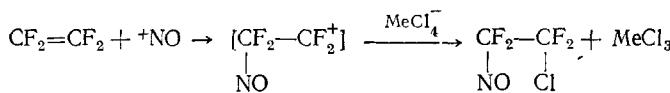
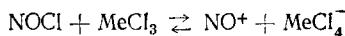
Установлено, что присоединение хлористого нитрозила к тетрафторэтилену в жидкой фазе может происходить по ионному электрофильно-

му механизму. Реакция гладко осуществляется при барботировании $\text{CF}=\text{CF}_2$ через раствор AlCl_3 в NOCl при -78° ¹¹⁷. При присоединении NOCl к $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ и $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ в трубке над FeCl_3 при 45° были выделены нитрозосоединения, дихлориды, хлорнитро- и динитросоединения¹¹⁸. Выходы нитрозосоединений порядка 80%. Аналогичные результаты получены при использовании NO вместо NOCl ¹¹⁹; авторы считают, что в этом случае первой ступенью реакции является образование хлористого нитрозила из окиси азота и хлорного железа:



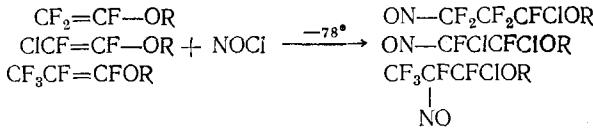
хотя обычно эти процессы идут при температуре более высокой, чем та, при которой происходит взаимодействие $\text{NO} + \text{FeCl}_3$ с фторолефинами.

Авторы считают, что присоединение NOCl к фторолефинам над 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 работе¹¹⁷ позволяет думать, что механизм этих реакций аналогичен и может быть представлен схемой:



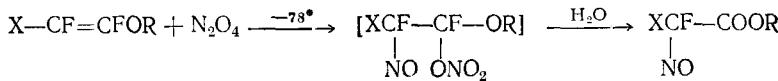
где $\text{Me} = \text{Al, Fe}$.

Не вызывает сомнения электрофильный механизм присоединения хлористого нитрозила к алкилперфторвиниловым эфирам¹²⁰:



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

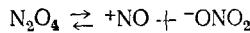
Как было отмечено в главе IX, двуокись азота реагирует с фторолефинами по радикальному механизму с образованием динитросоединений и нитронитритов. Совершенно иной характер носит взаимодействие двуокиси азота с алкилперфторвиниловыми эфирами¹²¹, приводящее, после гидролиза, к эфирам α -нитрозофткоркарбоновых кислот:



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

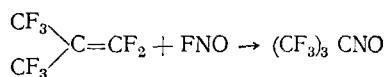
Таким путем получены эфиры дифторнитрозоуксусной ONCF_2COOR , фторхлорнитрозоуксусной ONCFCI COOR и α -нитрозоперфторпропионо-

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

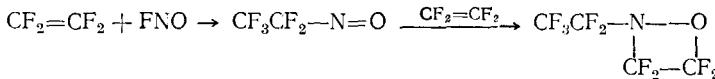


Сопряжение с неподеленной электронной парой атома кислорода придает двойной связи алкилперфторвинилового эфира нуклеофильность, достаточную для взаимодействия с N_2O_4 по ионному механизму.

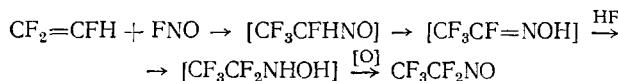
Присоединение фтористого нитрозила к фторолефинам осуществлено впервые Кнунянцем и другими¹²², изучившими взаимодействие FNO с $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, $\text{CHF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ и $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$. Как оказалось, присоединение фтористого нитрозила к перфторизобутилену происходит гладко при комнатной температуре в автоклаве в присутствии небольшого количества KF с образованием *трет*-нитрозоперфторизобутана:



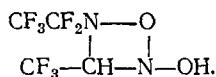
Перфторпропилен реагирует с FNO только при нагревании до 150°, в присутствии катализатора — CaSO_4 на активированном угле. 2-Нитрозоперфторпропан $(\text{CF}_3)_2\text{CFNO}$ получается с небольшим выходом; главными продуктами реакции являются вещества, образующиеся в результате его дальнейших превращений — гексафторизопропилнитрит $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{ONO})$ и гексафторацетон CF_3COCF_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 CaSO_4/C реагирует с FNO при 70—80°, причем главным продуктом реакции является соответствующий оксазетидин:



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

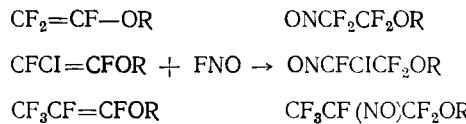


а в случае $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ — соединение, которому приписана структура



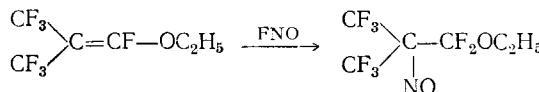
Результаты Кнунянца и сотрудников были впоследствии подтверждены Андреадесом¹²³, который показал, что присоединение FNO к $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ легко происходит и без катализатора. Олефин с центральной двойной связью — перфторбутен-2 — оказался неспособным к присоединению FNO, и при высокой температуре (200°) давал лишь продукты деструкции — CF_3COF , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{NO}_2$, CF_3NO_2 , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$ и т. д.¹²³.

Исключительно легко (при -78°) происходит присоединение фтористого нитрозила к алкилперфторвиниловым эфирам¹²⁰:

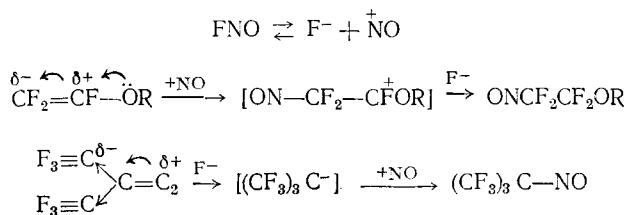


где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

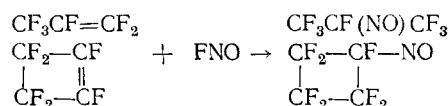
Однако присоединение FNO к этилперфторизобутениловому эфиру происходит только при комнатной температуре:



Очень легко присоединяется FNO к фторангидриду перфторметакриловой кислоты $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{COF}$ и *бис*-трифторметилкетену $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ¹²⁴, 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 подтвержден¹²⁵ тем, что фториды щелочных металлов, особенно в сильно ионизирующих растворителях, являются эффективными катализаторами присоединения. Так, взаимодействие FNO с перфторпропиленом и перфторциклогексеном в сульфолане в присутствии KF и CsF дает соответствующие нитрозосоединения с выходом порядка 70%:

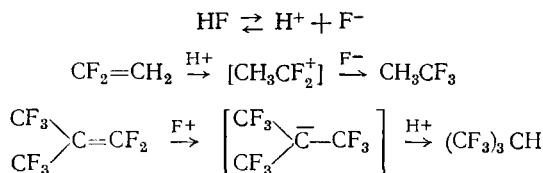


Фториды K и Cs в сульфолане не катализируют реакцию FNO с $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ и $\text{CF}_2=\text{CFCI}$; напротив, в присутствии кислот Льюиса, например, BF_3 , в сульфолане, в мягких условиях происходит конверсия реакционной смеси, причем в случае $\text{CF}_2=\text{CFCI}$ удается с 30%-ным выходом

выделить α -хлорперфторнитрозоэтан CF_3CFCINO , образование которого соответствует полярности реагентов¹²⁶. Наряду с нитрозоалканом образуется неперегоняющееся масло, по-видимому, сополимер CF_3CFCINO и $\text{CF}_2=\text{CFCl}$. Из $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ удается 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, 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. Якубович, А. П. Сергеев, *ЖХХ*, **35**, 471 (1965).
4. H. Madai, R. Müller, *Z. prakt. Chem.*, **19**, 202 (1963).
5. A. L. Неппе, W. Sheppard, E. J. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3577 (1950).
6. Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман, И. Л. Кнунианц, *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. Кнунианц, 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. Osborge, *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. Кнунианц, Ли Чжи-юань, В. В. Шокина, *ДАН*, **136**, 610 (1961).
19. M. Hauptchein, M. Braid, A. H. Fainberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2495 (1961).
20. M. Hauptchein, 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. Кнунианц, Е. Я. Первова, В. В. Тюленева, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1956**, 843.
25. И. Л. Кнунианц, Е. Я. Первова, В. В. Тюленева, *Там же*, **1961**, 88.
26. Е. Мюллер, *Новые взгляды в органической химии*. М., ИЛ, 1961, стр. 236.
27. Л. С. Герман, И. Л. Кнунианц, *Изв. АН СССР, сер. хим.* (в печати).
28. C. G. Kresopal, *J. Org. Chem.*, **27**, 1813 (1962).
29. Е. П. Мочалина, Б. Л. Дяткин, И. В. Галахов, И. Л. Кнунианц, *ДАН* (в печати).

30. A. L. Henne, J. B. Hinkamp, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1192 (1945).
31. A. I. Henne, T. P. Walkley, 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. Ненне, 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. Куняц, И. В. Мартынов, Э. Г. Быховская, Авт. свид. СССР № 106777 (1957); С. А., **52**, 2047 (1958).
40. И. Л. Куняц, В. В. Шокина, И. Д. Кулешова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1693.
41. F. M. Teitz, Ам. пат. 3130238 (1964); С. А., **61**, 11891 (1964).
42. В. А. Губанов, А. В. Туманова, И. М. Долгопольский, В. А. Щербаков, 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. Куняц, М. П. Красуская, Н. П. Гамбариан, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 723.
46. И. Л. Куняц, 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. Куняц, Хим. наука и пром., **3**, 826 (1959).
54. М. А. Дмитриев, Г. А. Сокольский, И. Л. Куняц, ДАН, **124**, 581 (1959).
55. М. А. Дмитриев, Г. А. Сокольский, И. Л. Куняц, 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**, 11238 (1962).
64. H. Goldwhite, R. N. Haszeldine, R. N. Mukherjee, 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. Nappford, J. Org. Chem., **14**, 747 (1949).
70. A. L. Ненне, 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. Vagg, J. D. Gibson, R. H. Lafferty, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1352 (1951).
74. И. Л. Куняц, Р. Н. Стерлин, Л. Н. Пинкина, Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 296.
75. F. S. Fawcett, C. W. Tullock, D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4275 (1962).
76. R. D. Smith, F. S. Fawcett, D. D. Coffman, Там же, стр. 4285.
77. F. S. Fawcett, Ам. пат. 3113967 (1963); С. А., **60**, 5339 (1964).

78. Н. 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. Coffman, M. S. Raasch и другие, J. Org. Chem., **14**, 747 (1949).
81. E. T. McVee, W. F. Marzluff, O. R. Riegle, J. Am. Chem. Soc., **74**, 444 (1952).
82. И. Л. Кнунианц, Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман, Е. П. Мочалина, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1676.
83. И. Л. Кнунианц, 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. Кнунианц, ДАН, **139**, 106 (1961).
85. И. Л. Кнунианц, Л. С. Герман, Авт. свид. СССР № 154857 (1962).
86. Л. С. Герман, И. Л. Кнунианц, Ж. ВХО им. Менделеева (в печати).
87. V. Weipnau, J. Org. Chem., **28**, 492 (1963).
88. И. Л. Кнунианц, Л. С. Герман, Авт. свид. СССР № 154858 (1962); Ж. ВХО им. Менделеева (в печати).
89. Л. С. Герман, И. Л. Кнунианц, Там же (в печати).
90. V. Weipnau, Ам. пат. 2992276 (1961); С. А., **55**, 23347 (1961).
91. V. Weipnau, Ам. пат. 2999884 (1961); С. А., **56**, 325 (1962).
92. И. Л. Кнунианц, 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. Кнунианц, А. В. Фокин, ДАН, **111**, 1035 (1958).
94. И. Л. Кнунианц, А. В. Фокин, ДАН, **112**, 67 (1958).
95. И. Л. Кнунианц, А. В. Фокин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1957**, 1439.
96. И. Л. Кнунианц, А. В. Фокин, В. А. Комаров, Ж. ВХО им. Менделеева, **7**, 709 (1962).
97. И. Л. Кнунианц, А. В. Фокин, Б. Л. Дяткин, В. А. Комаров, Там же, **8**, 231 (1963).
98. И. Л. Кнунианц, Б. Л. Дяткин, А. В. Фокин, В. А. Комаров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1425.
99. И. Л. Кнунианц, 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. Кнунианц, Л. С. Герман, И. Н. Рожков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1946.
103. И. Л. Кнунианц, 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. Кнунианц, ДАН (в печати).
110. А. Я. Якубович и другие, ЖОХ, **30**, 2406 (1960).
111. А. Я. Якубович и 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. Vagg, 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. Кнунианц, ДАН, **165**, 1305 (1965).
121. Б. Л. Дяткин, Р. А. Беккер, И. Л. Кнунианц, ДАН, **166**, 106 (1966).
122. И. Л. Кнунианц, 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. Кнунианц, ДАН, **165**, 127 (1965); Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1982.
125. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, Р. А. Беккер, И. Л. Кнунианц, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 585.
126. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, Р. А. Беккер, С. Р. Стерлин, И. Л. Кнунианц, Ж. ВХО им. Менделеева (в печати).