

УДК 546.16

ПЕРХЛОРИЛФТОРИД

(Получение, физические свойства и реакции)

В. М. Хуторецкий, Л. В. Охлобыстина и А. А. Файнзильберг

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	377
II. Получение перхлорилфторида	378
III. Физико-химические свойства перхлорилфторида	379
IV. Реакции перхлорилфторида	382
1. Реакции с неорганическими соединениями	382
2. Реакции с органическими соединениями	383
V. Применение	396

I. ВВЕДЕНИЕ

Быстрое развитие исследований по химии перхлорилфторида FClO_3 , в результате которых были разработаны способы его получения, сделало FClO_3 доступным не только для изучения, но и для практического применения.

Резкое отличие исключительно устойчивого FClO_3 от других неустойчивых оксифторидов хлора вызвало к нему особый интерес. Высокая симметрия молекулы и близкая величина электроотрицательностей фтора и ClO_3 -группы объясняют устойчивость перхлорилфторида и его химическое поведение как двухцентрового электрофила. Он является пока единственным реагентом для перхлорилирования (введения ClO_3 -группы) по углероду органических соединений и в то же время обладает свойствами избирательного фторирующего реагента. Самостоятельный интерес могут представить реакции окислительной димеризации и оксофторирования, осуществляемые при помощи FClO_3 . Тот факт, что молекула перхлорилфторида состоит из атомов наиболее электроотрицательных элементов, обуславливает его поведение как сильного окислителя.

Имеющаяся литература по свойствам этого соединения обобщена очень неполно. Опубликованы краткие обзоры на японском¹ и китайском² языках, которые охватывают лишь незначительную часть литературы. Недавно вышедший из печати отечественный обзор³ посвящен преимущественно селективному фторированию стероидов.

В настоящем обзоре мы стремились по возможности полно охватить литературу по получению, физическим свойствам и реакциям перхлорилфторида за период с 1950 до середины 1965 г.

II. ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРХЛОРИЛФТОРИДА

Впервые перхлорилфторид получили Энгельбрехт и Атцвангер в 1952 г. электролизом насыщенного раствора перхлората натрия в безводном HF с выходом 10% по току⁴.

Годом раньше Боде и Клеспер, исследовавшие действие элементарного фтора на хлорат калия, сообщили о получении соединения состава FClO_3 ⁵, которое в действительности оказалось смесью хлорилфторида FClO_2 , хлора и перхлорилфторида^{6, 7}; последний можно выделить с выходом до 45%⁸. Фторирование проводили в твердой фазе, используя фтор, разбавленный азотом, при температуре до 50°. Применение эффективного охлаждения (—25°) и строгий контроль за температурой при работе с неразбавленным фтором, подаваемым с малой скоростью, позволили повысить выход FClO_3 до 60%⁹.

Помимо перхлорилфторида, при взаимодействии хлората калия со фтором образуется ряд газообразных продуктов: Cl_2 , FClO_2 , O_2 , Cl_2O_6 , FCl ^{8, 9}. Для очистки FClO_3 от этих примесей его пропускают через щелочные растворы восстановителей и затем конденсируют при температуре жидкого кислорода. Этот способ оказался настолько эффективным (содержание примесей после обработки не превышало 1,5%), что его применяли без существенных изменений во всех последующих работах по получению перхлорилфторида.

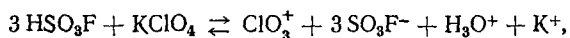
Следует отметить, что оба метода (электрохимический и фторирование хлоратов элементарным фтором) имеют ряд недостатков: необходимость работы в специальной металлической аппаратуре, трудность температурного контроля при твердофазном фторировании, низкие выходы и др.

Замена элементарного фтора на другие фторирующие агенты (ClF_3 , BrF_3 , SbF_5) не дала положительного результата: выход перхлорилфторида был слишком низок, основными продуктами реакции с хлоратом калия оказались FClO_2 и Cl_2 ⁸. И только применение перхлоратов вместо хлоратов привело к разработке удобных методов получения FClO_3 .

При нагревании (70—120°) перхлората калия в избытке SbF_5 перхлорилфторид образовывался с выходом 50%. В этой реакции можно использовать перхлораты других металлов (натрия, бария, магния), а также хлорную кислоту¹⁰.

Подробнее других изучены реакции перхлоратов с фторсульфоновой кислотой^{11–17}. Этот способ получения FClO_3 , предложенный в 1956 г. Барт-Веренальпом¹¹, в настоящее время, по-видимому, наиболее прост и удобен. Растворы перхлората калия во фторсульфоновой кислоте нагревают при различных температурах. Выделение перхлорилфторида начинается при 50°, реакцию доводят до конца, постепенно поднимая температуру до 85 или 110°. Выходы перхлорилфторида колеблются в пределах 50—80%^{11–13}. При необходимости фторсульфоновая кислота может быть успешно регенерирована для повторного использования¹². Большое удобство способа состоит в том, что реакцию можно проводить в обычной стеклянной аппаратуре, кроме того, исходные вещества доступны и дешевы.

Механизм процесса изучен, к сожалению, очень слабо. Сделанное вначале¹¹ предположение об образовании в качестве промежуточного продукта соединения $(\text{ClO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ после более критического рассмотрения было отвергнуто^{15, 16}. В настоящее время считается наиболее вероятным наличие кислотно-основного взаимодействия, выражаемого уравнением:



а образование FClO_3 рассматривается как результат термического разложения этой равновесной смеси¹⁵.

С целью увеличения выхода перхлорилфторида в реакции перхлората калия с фторсульфоновой кислотой изучали влияние различных фторсодержащих добавок: BF_3 , HF , SbF_3 и фторидов других металлов¹⁷. Так, SbF_3 , добавленная в количестве 5—25 частей на 100 частей фторсульфоновой кислоты, повышает выход FClO_3 до 90% и выше. Добавлением BF_3 и HF также удается повысить выход до 85%. К сожалению, введение этих добавок сказывается отрицательно на других сторонах реакции: SbF_3 затрудняет регенерацию фторсульфоновой кислоты, а BF_3 и HF требуют проведения реакции под давлением. Фториды цинка, алюминия, серебра, свинца, наоборот, понижают выход перхлорилфторида¹⁷.

Самый высокий выход перхлорилфторида (97%) был достигнут при использовании в качестве фторирующего средства смеси фторсульфоновой кислоты с SbF_5 . В реакцию вступают перхлораты калия, натрия, лития, магния, бария, кальция, серебра и сама хлорная кислота. Применяют технические реактивы и дополнительная их очистка не требуется; в отличие от всех предыдущих методов, получение перхлорилфторида здесь может быть проведено при комнатной температуре. При высокой температуре (100—135°) время реакции составляет всего 1—10 мин., что позволяет вести процесс непрерывно в насадочной колонке. Чистота получаемого продукта после обычной очистки составляет 98% и выше, в качестве незначительных примесей присутствуют воздух и углекислота^{18, 19}.

III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРХЛОРИЛФТОРИДА

Физические и физико-химические свойства перхлорилфторида изучены в настоящее время достаточно полно (см. табл. 1).

Перхлорилфторид в обычных условиях представляет собой бесцветный газ со сладковатым характерным запахом. При охлаждении до $-46,8^\circ$ он конденсируется в бесцветную жидкость, затвердевающую при $-147,75^\circ$.

В отличие от других соединений фтора с кислородом и хлором (F_2O , FClO_2 , FClO_4 , ClF_3 и т. п.), перхлорилфторид обладает исключительной термической и гидролитической стойкостью. Сухой перхлорилфторид

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства перхлорилфторида	Ссылки на литературу
Точка кипения $-46,68^\circ$	24
Точка плавления $-147,75^\circ$	24
Плотность жидкости при 20° 1,434 г/мл	27
Критические параметры:	
температура $95,17^\circ$	27
давление 53,0 атм	27
плотность 0,637 г/мл	8
молярный объем 161 см ³	8
Константа Трутона 21,97	8
Теплота испарения: при температуре кипения 4,6 ккал/моль	24, 27
при 25° 3,5 ккал/моль	29
Вязкость жидкости: при -80° 0,62 сп	29
0° 0,219 сп	
60° 0,139 сп	
Удельная теплоемкость жидкости при 50° 0,29 кал/г·град	29
Плотность твердого при -190° 2,19 г/см ³	31
Теплота плавления 916 кал/моль	24
Поверхностное натяжение при $-55,6^\circ$ 21,3 дин/см	28
Отношение C_p/C_v при 24° $1,12 \pm 0,01$	32
Энтропия при 25° 66,51 энтр. ед.	24

практически устойчив при нагревании до 500° ²⁰, не гидролизуетсся сколь-нибудь существенно водой даже при нагревании до $250-300^{\circ}$ ⁸. Перхлорилфторид не взрывает при детонации, однако образует взрывчатые смеси с некоторыми органическими веществами²⁰, что следует учитывать при работе с ним.

Для хранения FClO_3 как в жидком, так и в газообразном состоянии не требуется добавка ингибитора. Сухой перхлорилфторид не вызывает коррозии большинства обычных металлов²⁰. Он не взаимодействует с нержавеющей сталью, медью, алюминием^{21, 22}; из органических материалов к нему химически довольно устойчивы масло Kel-F (политрифторхлорэтилен)²², этиленпропиленовый каучук²³. Влажный перхлорилфторид заметно реагирует с вакуумной смазкой и ртутью²⁴.

Перхлорилфторид плохо растворим в воде, несколько лучше в органических растворителях. В обычных условиях (25° , 760 мм рт. ст.) растворимость его колеблется в пределах 1,5—5,5 г/л. Наиболее высокая растворимость в диоксане, нитробензоле, диметилформамиде^{1, 25, 26}.

Получены эмпирические уравнения зависимости от температуры: давления пара^{8, 24, 27}; плотности жидкости^{8, 27}; вязкости жидкости²⁸. Имеются подробные данные о теплоемкости жидкого перхлорилфторида при различных температурах^{24, 29, 30}, его поверхностном натяжении²⁸ и вязкости^{28, 29}.

Строение и спектры

Соединение состава FClO_3 может иметь одну из двух структур:



На основании изучения колебательных спектров перхлорилфториду была приписана структура (Б), имеющая центральный атом хлора и симметрию типа C_{3v} ^{33, 34}. Действительно, если сравнить структуры (А) и (Б), то первая должна иметь строение треугольной пирамиды, а вторая — тетраэдра с атомом хлора в центре. Структура (А) не могла бы иметь симметрию типа выше чем C_s , тогда как структуре (Б) отвечает симметрия типа C_{3v} . Соответственно, структуре (А) отвечало бы наличие девяти активных в ИК области основных полос, структуре (Б) — шести полос. В наблюдаемом спектре FClO_3 имеется только шесть основных частот (см. табл. 2), что свидетельствует в пользу структуры (Б). Отсутствие микроволнового спектра у перхлорилфторида также рассматривается как подтверждение модели C_{3v} ³⁵.

ИК спектр FClO_3 приведен также в других работах^{8, 36}. Отнесение частот, произведенное на основании сравнения со спектрами ClO_4^- и FCl ³³, было подтверждено исследованием спектров комбинационного рассеяния^{37, 38} (см. табл. 2) и ИК спектра высокого разрешения в области $525-625 \text{ см}^{-1}$ ³⁴.

Проведены также некоторые корреляции с ИК спектром перхлорилфторида. Так, Шарп³⁹ отмечает значительное сходство ИК спектров FClO_3 и изоэлектронного ему иона FSO_3^- ; Робинсон⁴⁰ установил линейное соотношение частот симметричных и асимметричных валентных колебаний групп — PO_2 и — ClO_2 , пригодное и для большего числа кислородных лигандов. Значения частот здесь правильным образом зависят от электроотрицательности групп, соединенных с центральным атомом.

Дипольный момент перхлорилфторида очень мал³⁵, точное значение его $0,023 \pm 0,003 \text{ D}$ удалось определить, применяя особенно чувствительную аппаратуру⁴¹.

По данным о давлении пара, теплотах плавления и испарения и температурах фазовых переходов вычислена²⁴ энтропия перхлорилфторида как идеального газа при температуре кипения, равная 60,17 энтр. ед. По таблице термодинамических свойств⁴² эта величина найдена равной

ТАБЛИЦА 2

Колебательные спектры перхлорилфторида *

Спектр ³⁷ комбинационного рассеяния	ИК спектр ³³	Отнесение частот
410 ос	405	$\nu_6 (e)$ маятниковое
549 с	549	$\nu_3 (a_1)$ деформационное ClO_3
587 ср	589	$\nu_6 (e)$ деформационное ClO_3
695—724 ср	704 }	$\nu_2 (a_1)$ валентное $\text{Cl}^{37} - \text{F}$
	714 }	$\nu_2 (a_1)$ валентное $\text{Cl}^{35} - \text{F}$
1061 ос	1061	$\nu_1 (a_1)$ валентное $\text{Cl} - \text{O}$
1312 сл	1315	$\nu_4 (e)$ валентное $\text{Cl} - \text{O}$

* с — сильная; ос — очень сильная; ср — средняя; сл — слабая.

62,59 энтр. ед. (интерполяция). Для кристалла с неупорядоченным расположением атомов F и O при 0° K разница этих величин должна составлять $R \ln 4 = 2,75$ энтр. ед. Тот факт, что наблюдаемая разница немногим меньше этого значения, указывает на высокую степень неупорядоченности в расположении атомов фтора и кислорода в кристалле перхлорилфторида²⁴.

Толлмен и другие^{31, 43} приводят рентгенографические данные и плотность кристаллического перхлорилфторида при температуре жидкого воздуха. На основании этих данных авторы полагают, что кристаллический перхлорилфторид имеет тетрагональную ячейку ($a=b=7,66$ Å; $c=5,31$ Å). Спектры ЯМР F^{19} перхлорилфторида обсуждаются в работах⁴⁴⁻⁴⁶. Согласно интерпретации^{44, 46}, наблюдаемый спектр представляет собой сумму спектров $\text{FCl}^{35}\text{O}_3$ и $\text{FCl}^{37}\text{O}_3$, в каждом из которых проявляется спин-спиновое взаимодействие ядра фтора с ядром соответствующего изотопа Cl (оба изотопа имеют спин $I=3/2$). Спин-спиновое взаимодействие F—Cl, которое наблюдается в спектрах крайне редко, становится здесь наблюдаемым, видимо, вследствие малой скорости релаксации ядер хлора, которая, в свою очередь, обусловлена высоко-симметричным окружением атома хлора (т. е. аномально малой константой квадрупольного взаимодействия ядер хлора). Очень большая величина химического сдвига (320 м. д. в сторону низких полей по сравнению с линией CF_3COOH) свидетельствует о ничтожно малой величине отрицательного заряда на F, другими словами, о высокой степени ковалентности связи F—Cl в молекуле FClO_3 . Тот факт, что электроотрицательности фтора и группы ClO_3 близки друг к другу, подтверждается также известными данными об отсутствии дипольного момента у FClO_3 ⁴¹.

Изучены масс-спектры перхлорилфторида⁴⁷⁻⁴⁹. Определены потенциалы появления и относительная интенсивность отрицательных^{47, 49} и положительных⁴⁹ ионов в масс-спектре. На основании этих потенциалов выведены предположительные значения энергий ионизации радикалов, получаемых при распаде молекулы FClO_3 , и оценены теплота образования перхлорилфторида $-5,3 \pm 4$ ккал/моль (что хорошо согласуется с $-5,12 \pm 0,68$ по данным работы⁵⁰) и энергии диссоциации связей $D(\text{O}_3\text{Cl}-\text{F}) \simeq 60$ ккал/моль и $D_{\text{ср}}(\text{Cl}-\text{O}) \simeq 57$ ккал/моль⁴⁹.

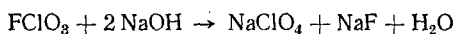
IV. РЕАКЦИИ ПЕРХЛОРИЛФТОРИДА

Как отмечалось выше, перхлорилфторид обладает высокой термической стойкостью и значительной устойчивостью к гидролизу. Заметное термическое разложение перхлорилфторида наблюдается лишь при температурах порядка 500°. Гатти, Сикре и Шумахер^{51, 52} изучали кинетику термического разложения перхлорилфторида при 470—500° в широком интервале давлений (5—1000 мм рт. ст.) по уравнению $2\text{FClO}_3 \rightarrow 2\text{ClF} + 3\text{O}_2$. Они нашли, что реакция мономолекулярна и полностью гомогенна (в кварце); энергия активации равна $58,4 \pm 2$ ккал/моль⁵². Применение критериального уравнения молекулярного переноса к химической кинетике, в частности на примере термического разложения перхлорилфторида, позволило получить основные кинетические характеристики процесса (скорости, энергии активации) без использования каких-либо предположений о механизме⁵³.

1. Реакции с неорганическими соединениями

Перхлорилфторид не реагирует с разбавленными водными растворами щелочей и тиосульфата, а также с твердыми щелочами^{8, 13}.

Гидролиз FClO_3 под действием воды даже при 250—300° протекает очень медленно. Количественный гидролиз осуществляется концентрированными растворами щелочей при той же температуре по уравнению:

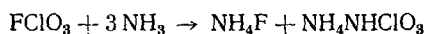


Однако в спиртовом растворе КОН перхлорилфторид легко расщепляется при 25° с образованием осадка KClO_4 и остающегося в растворе KF. Эту реакцию можно использовать для качественного определения FClO_3 ¹.

Взаимодействие FClO_3 с металлическими натрием и калием хотя и протекает довольно бурно, но начинается только при температуре ~300°⁸.

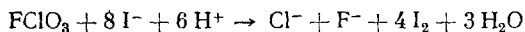
Все эти результаты дали вначале повод считать перхлорилфторид химически инертным веществом, однако, как оказалось впоследствии, это не соответствует действительности. Перхлорилфторид способен энергично взаимодействовать с рядом неорганических и органических соединений при невысоких температурах и даже при охлаждении ниже 0°.

Перхлорилфторид довольно легко реагирует с жидким аммиаком или его водным раствором^{8, 54} по уравнению:



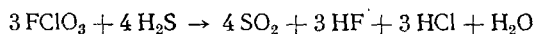
Реакция протекает количественно за несколько часов. Амид натрия сильно ускоряет реакцию в жидком аммиаке. Из аммониевой соли перхлориламида, выделить которую в чистом виде не удалось, были получены серебряная, цезиевые и калиевые соли: AgNHNClO_3 , CsNHNClO_3 , Cs_2NClO_3 , KNHNClO_3 , K_2NClO_3 , являющиеся производными нестойкого амида хлорной кислоты $\text{H}_2\text{N}-\text{ClO}_3$. Соли эти, особенно в сухом виде, чувствительны к удару, трению и воздействию пламени.

Перхлорилфторид окисляет KI. Реакция протекает количественно при 4—5-часовом встряхивании раствора KI в 0,1 N кислоте с перхлорилфторидом⁸:

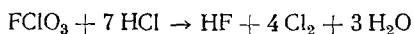


Наканиси в своем обзоре¹, ссылаясь на данные⁵⁵, указывает, что реакции окисления с участием FClO_3 в значительной степени зависят от температуры реакции, pH среды и концентрации реагентов. При высокой

температуре многие реакции идут со взрывом. Например, смесь FClO_3 и H_2S в определенном отношении взрывает при 150° . В случае разбавления смеси скорость реакции при этой температуре мала, и реакция протекает по уравнению:



Реакция с HCl в газовой фазе при $200\text{--}300^\circ$ идет с образованием хлора по уравнению:



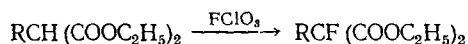
2. Реакции с органическими соединениями

В реакциях с органическими соединениями FClO_3 ведет себя либо как окислитель, либо как двухцентровый электрофил, который, в зависимости от обстоятельств, может быть использован для введения или фтора, или группы ClO_3 .

Фторирование

Наиболее хорошо изученной реакцией перхлорилфторида является фторирование по углероду органических соединений, имеющих подвижный атом водорода. К таковым относятся соединения с метиленовой или метиновой группой, активированной одной или несколькими электроотрицательными группировками (кетонной, карбалкоксильной, альдегидной, нитрильной и др.). Необходимым условием реакции фторирования является наличие эквимольного количества основания (обычно алкоголятов щелочных металлов) или введение в реакцию заранее приготовленного металлического производного фторируемого соединения.

Карбонильные соединения. Впервые фторирование соединений с активной метиленовой группой действием перхлорилфторида осуществили Инман, Остерлинг, Тичковский и Скотт^{56, 57}. Они нашли, что этилмалоновый и фенилмалоновый эфиры гладко реагируют с перхлорилфторидом в присутствии оснований, давая соответствующие монофторзамещенные эфиры с выходами выше 70%:

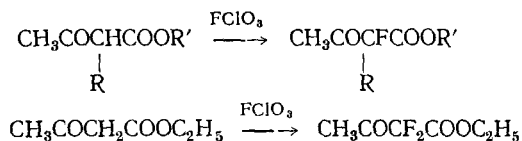


Фторирование самого малонового эфира не останавливается на стадии монофторпроизводного, а приводит к образованию исключительно диформалонового эфира даже при недостатке основания*. Авторы объясняют это тем, что моноформалоновый эфир, который, по-видимому, является более сильной кислотой**, чем малоновый, быстрее вступает в реакцию фторирования.

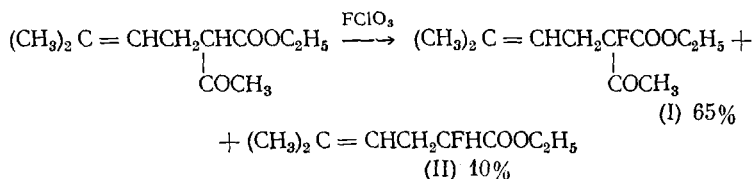
* После написания настоящего обзора появилась работа Герсона и других¹²⁴, посвященная более детальному исследованию действия перхлорилфторида на малоновый эфир. Было найдено, что в этой реакции помимо диформалонового эфира образуется еще ряд продуктов, в том числе моноформалоновый эфир. Качественный и количественный состав полученной смеси зависит от растворителя и соотношения реагентов.

** Это соображение авторов не является, на наш взгляд, достаточно обоснованным. В последнее время на примере фторнитроалканов было установлено^{125, 126}, что введение атома фтора в α -положение к электроноакцепторному заместителю (нитрогруппе) не повышает, а напротив, сильно понижает кислотность соединения. В соответствии с этим фтормалоновый эфир должен быть не более сильной, а более слабой кислотой, чем малоновый эфир. С другой стороны, легкость фторирования определяется, по-видимому, скорее нуклеофильностью фторируемого соединения, нежели его кислотностью.

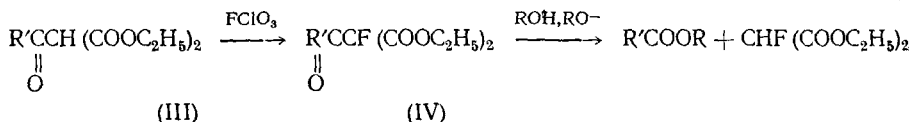
Легко протекают реакции перхлорилфторида с β -кетоефирами⁵⁷⁻⁵⁹, причем α -замещенные кетоефиры дают монофторпроизводные⁵⁸⁻⁵⁹, а ацетокусный эфир — исключительно дифторпроизводное⁵⁷:



Побочным процессом здесь является отщепление ацетильной группы, которому способствует избыток основания и повышение температуры реакции. Так, при фторировании этилового эфира 2-ацетил-5-метил- Δ^4 -гексеновой кислоты были выделены два соединения: ожидаемый продукт фторирования (I) и его деацетилированный аналог (II)⁵⁸:

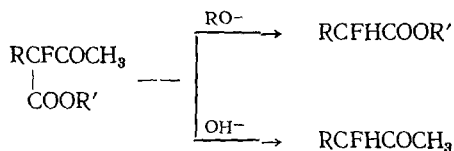


Еще легче ацетильная группа отщепляется от фторированных ацетилдиэфиров. Так, в присутствии оснований фторирование эфиров типа (III) приводит к образованию в качестве главного продукта деацетилированного производного — монофтормалонового эфира и лишь небольшого количества продукта фторирования (IV)⁵⁹:

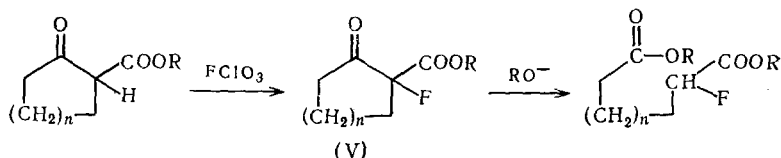


При фторировании эфиров трикарбоновых кислот может происходить отщепление этоксалильной группы — $\text{COCOOC}_2\text{H}_5$ ^{60, 61}.

Свойство α -фтор- α -алкил- β -кетоефиров терять ацетильную группу под действием оснований или карбалкоксильную группу при OH^- -катализируемом гидролизе использовалось для направленного синтеза ряда эфиров α -фторкарбоновых кислот⁵⁹ и α -фторированных кетонов⁵⁸:

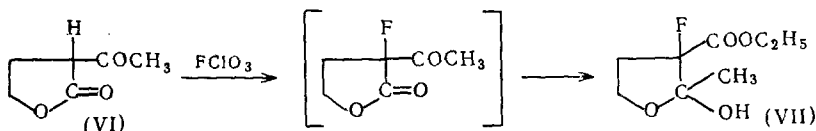


Циклические β -кетоефиры реагируют с перхлорилфторидом аналогично нециклическим⁶², однако не все получающиеся фториды (V) устойчивы:

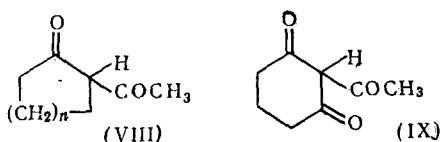


Так, продукт фторирования (V, $n=1$) не удается выделить, поскольку он претерпевает ряд изменений, ведущих к раскрытию цикла. Наиболее устойчивыми продуктами фторирования оказались соединения, имеющие кольцо больших размеров (V, $n=2, 3$) или бициклические системы. Под действием щелочных агентов соединения типа (V) легко гидролизуются и декарбоксилируются, образуя циклические α -фторкетоны^{62, 63}.

Лактоны типа (VI) при взаимодействии с перхлорилфторидом также дают неустойчивые фторпроизводные, претерпевающие в условиях реакции ряд превращений^{59, 64}. Так, конечным результатом фторирования лактона (VI) было образование VII⁵⁹:

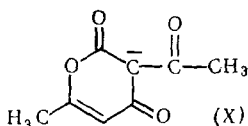


Циклические β -дикетоны (VIII) и трикетоны (IX) также реагируют с FClO_3 ; для них характерны те же закономерности в образовании продуктов фторирования, как для циклических β -кетозэфиров — размыкание цикла, деацетилирование⁶²:

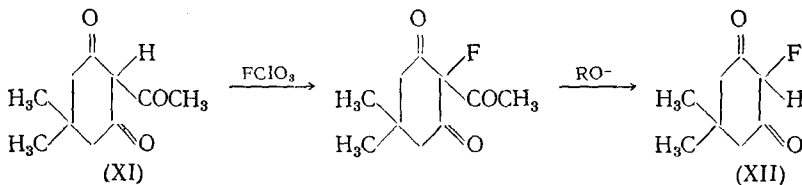


Пониженная нуклеофильность анионов трикарбонильных соединений (по сравнению с дикарбонильными соединениями) вызывает снижение их реакционной способности по отношению к перхлорилфториду, что выражается в медленном протекании реакции.

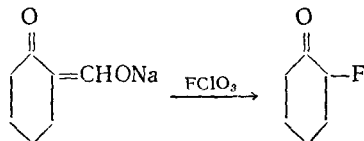
Еще более резонансно-стабилизированные анионы, такие, как X, вообще не реагируют с перхлорилфторидом⁶²:



На примере взаимодействия трикарбонильных соединений с FClO_3 следует обратить внимание на побочную реакцию, которая может протекать при фторировании других соединений. Если в результате реакции образуется соединение (XII), представляющее собой более сильную кислоту, чем исходное соединение (XI), то первое может вытеснять второе из его соли. В этом случае фторируемое соединение (XI) частично возвращается в неизменном виде, что приводит к понижению выхода целевого продукта реакции:

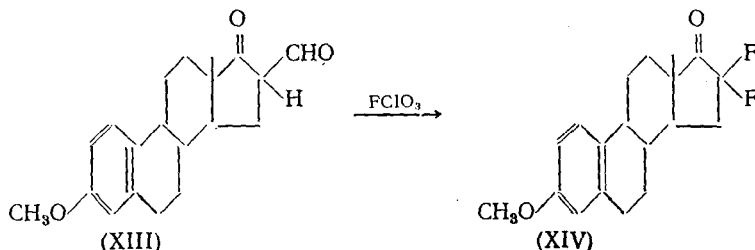


α -Формилированные циклические кетоны в реакции с перхлорилфторидом ведут себя аналогично α -ацетилкетонам: фторирование сопровождается отщеплением формильной группы, в некоторых случаях образуются дифторпроизводные. Фторирование натриевой соли 2-оксиметилена-циклогексанона перхлорилфторидом в этаноле приводит к образованию 2-фторциклогексанона с выходом 40%⁶⁵:

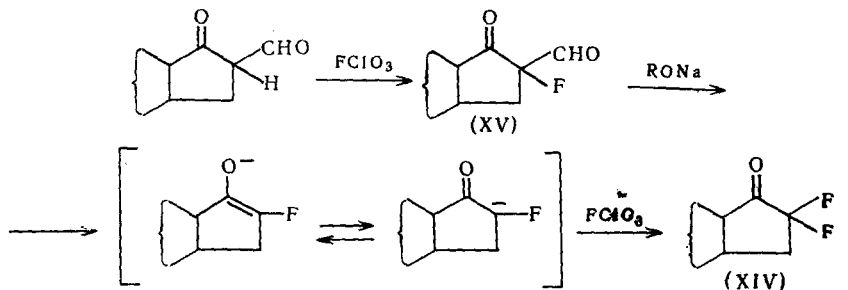


На основании измерения дипольного момента установлена экваториальная конформация фтора в полученном 2-фторциклогексаноне. Это соединение служит эталоном при установлении конформации α -фторкетонов стероидного ряда.

Фторирование α -формилированных циклических кетонов успешно используется для получения фторированных аналогов некоторых стероидов*. Так, 3-метилвый эфир 16-формилэстрона (XIII) при действии FClO_3 в среде *трет*-бутилового спирта дает сразу 3-метилвый эфир 16,16-дифторэстрона (XIV) в присутствии большого избытка бутилата натрия⁶⁷:



Авторы полагают, что в качестве промежуточного соединения образуется монофторформильное производное (XV), которое при последовательном взаимодействии с основанием и перхлорилфторидом дает α, α -дифторкетон (XIV):



В качестве доказательства предложенной схемы был выделен монофторкетон (XV), соответствующий первой стадии реакции⁶⁸.

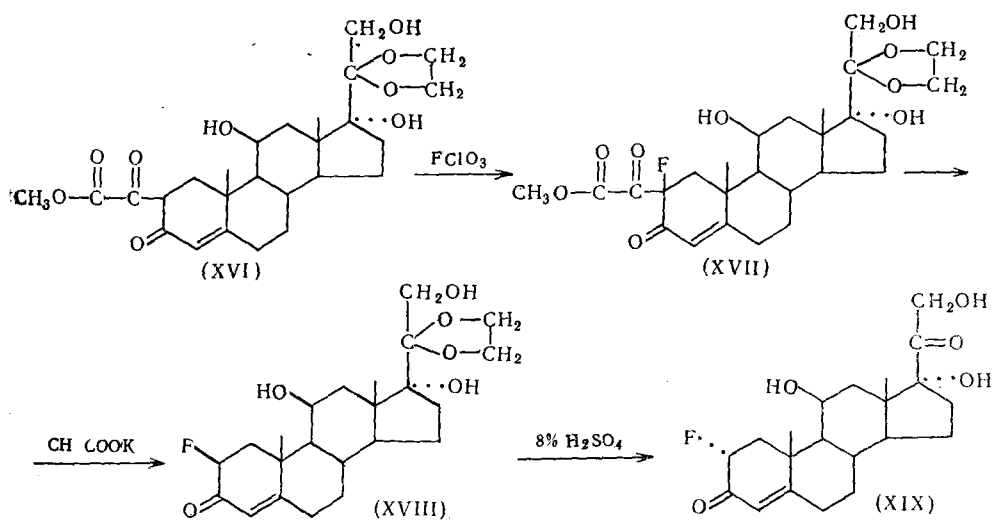
Монофторкетоны ряда андростана были получены аналогичной реакцией в бензоле; образующиеся при фторировании 2-формил-2-фторстероиды обрабатывали основанием для удаления формильной группы.

* Способы получения фторстероидов подробно рассмотрены в обзоре⁶⁶.

Этим способом были получены, например, 2-фтортестостерон, 2 α -фтор-андростанол-17 β -он-3 и др.⁶⁹

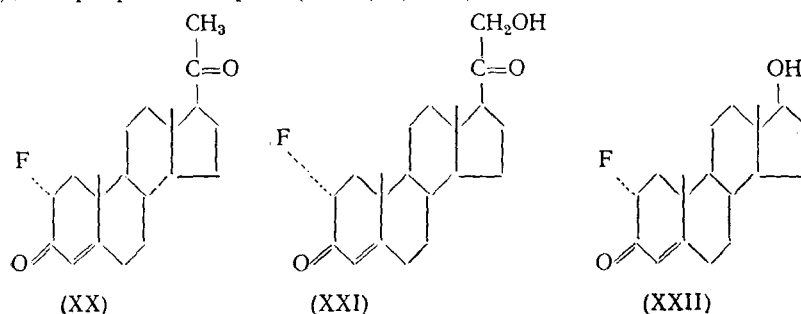
Введение фтора в положения 6 α , 9 α - и 12 α -гидрокортизона приводит к высокоактивным глюкокортикоидам. Для получения фторированных стероидных гормонов очень полезной оказалась реакция FClO_3 с натриевыми солями енольной формы β -дикарбонильных соединений. Метод, по-видимому, позволяет вводить фтор в любую метиленовую или метильную группу стероида, способную к ацилированию с образованием β -дикарбонильной системы. В свою очередь, ацилирование удобно осуществлять введением алкоксалильной группы^{70, 71}, легко отщепляющейся после фторирования.

Для синтеза 2 α -фторгидрокортизона действовали на 20-этиленкеталь гидрокортизона метилоксалатом и метилатом натрия в бензоле. (Этиленкеталь берется, чтобы предотвратить метоксалирование положения 21). Полученный 2-метоксалилгидрокортизон-20-этиленкеталь (XVI) вводили в реакцию с перхлорилфторидом^{72, 73}:



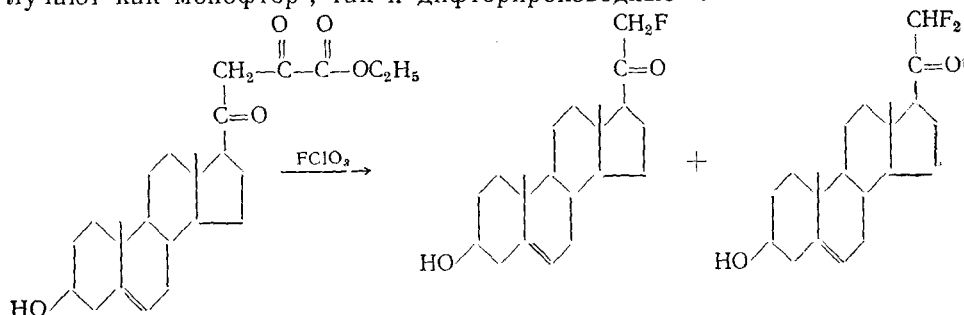
После отщепления метоксалильной группы от соединения (XVII) получали вещество (XVIII) с выходом 43%. Выход целевого 2 α -фторгидрокортизона (XIX) из (XVIII) составлял 73%.

Аналогичным путем получены 2 α -фторпрогестерон (XX) (выход 44%, считая на исходный этиленкеталь), 2 α -фтордеоксикортикостерон (XXI) (25%), 2 α -фтортестостерон (XXII) (20%)⁷²:



Реакциями FCIO_3 с алкоксалилированными стероидами получен ряд фторзамещенных стероидов, содержащих фтор в положениях 2 и 21^{25, 72-76}. Большинство авторов считает конформацию полученных 2-фтор-3-кетопроизводных стероидов экваториальной (2a) на основании данных измерений дипольных моментов и аналогии кривых дисперсии оптического вращения с другими галоидзамещенными, для которых α -конформация установлена^{65, 72, 74, 78}.

Фторированием 21-этоксалильных производных 20-кетостероидов получают как монофтор-, так и дифторпроизводные⁷²:



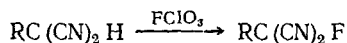
Интересный пример фторирования перхлорилфторидом описан в работе⁷⁷. Оказалось, что стероиды, имеющие группу $-\text{C}(=\text{O})-\text{CF}_2\text{H}$, способны

фторироваться перхлорилфторидом в присутствии оснований, давая трифторпроизводное с группой $-\text{C}(=\text{O})-\text{CF}_3$.

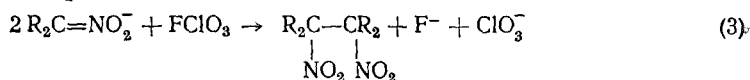
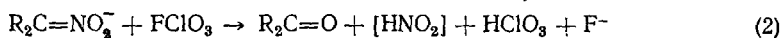
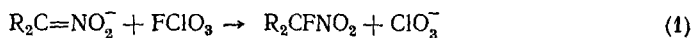
Описано также фторирование тетрациклинов с помощью перхлорилфторида⁷⁹.

Нитрилы и нитросоединения. Фторированию перхлорилфторидом подвергались соединения с метиленовой группой, активированной не только карбонильными группами, но и другими электроотрицательными заместителями: нитрильной группой и нитрогруппой.

Замещенные малондинитрилы⁸⁰ и фенилацетонитрил⁸¹ дают с FCIO_3 в присутствии оснований соответствующие продукты фторирования. В качестве оснований предложено использовать щелочные металлы, их гидроксиды, гидриды, амиды, алкоголяты⁸¹:



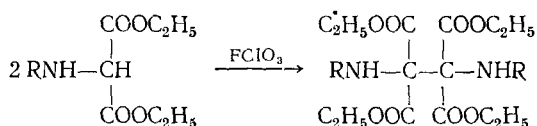
Натриевые соли вторичных нитросоединений (2-нитропропан, 2-нитробутан и нитроциклогексан) фторируются перхлорилфторидом в метаноле, образуя фторнитросоединения с выходом 36—42% (уравнение 1). Фторирование сопровождается побочными реакциями: окислением и окислительной димеризацией, в результате которых образуются кетоны (уравнение 2) и вицинальные динитросоединения (уравнение 3)⁸²:



При фторировании первичных нитросоединений не удается получить сколько-нибудь заметных количеств фторнитроалканов (3—5%); в этом случае образуются главным образом продукты окисления — альдегиды

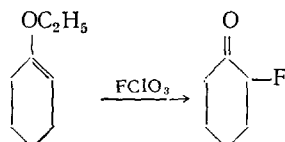
(32—55%). Соли таких нитросоединений, как нитромалоновый эфир, α -нитро- α -фенилацетофенон и т. п., имеющих в α -положении к нитрогруппе другие электроотрицательные заместители, превращаются с высокими выходами (80%) в соответствующие α -фторнитросоединения⁸³.

Окислительная димеризация, наблюдающаяся при фторировании нитроалканов как побочный процесс, в некоторых случаях является основной реакцией. Так, при попытке профторировать ациламидомалонаты перхлорилфторидом в присутствии этилата натрия были получены исключительно продукты окислительной димеризации⁸⁴:

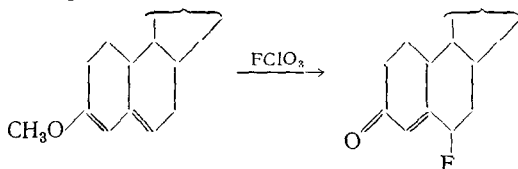


где $\text{R}=\text{HCO}, \text{CH}_3\text{CO}$.

Эфиры енолов легко реагируют с перхлорилфторидом в пиридине, образуя с высокими выходами α -фторкетоны. Так, из 1-этоксикиклогексена был получен 2-фторциклогексанон; аналогично идут реакции со стероидами, имеющими тот же структурный фрагмент — этоксильную группу при двойной связи⁷⁷:



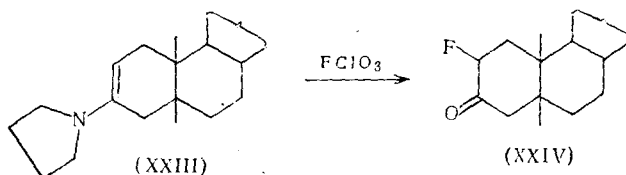
При наличии двух сопряженных двойных связей фтор встает в положение 6 стероидного ядра^{77, 85}:



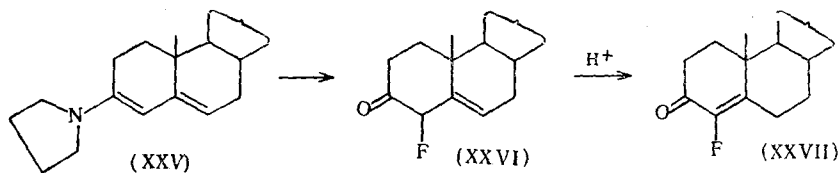
Сложные эфиры енолов (например, ацетаты) реагируют аналогично простым эфирам; реакцию проводят в инертном органическом растворителе, добавляя слабоосновные нуклеофильные агенты (вода, пиридин)^{86, 87}. Реакционная способность енолацетатов с двумя сопряженными двойными связями выше, чем с одной двойной связью⁸⁸; последние реагируют значительно медленнее^{89, 90}.

Енамины и енамиды. Замена в стероидных производных кислорода на азот, т. е. применение енамидов (ацетилированных енаминов) вместо енолацетатов значительно облегчает фторирование. 3 β -Ацетокси-17-ацетианоандростадиен-5,16 реагирует с FCIO_3 в пиридине при комнатной температуре за 3 минуты, выход 16 α -фтор-3 β -ацетоксиандростен-5-она-17 составляет 70% (против 45% за 20 часов из соответствующего енолацетата)^{90, 91}. Резкое возрастание реакционной способности енамидов по сравнению с енолацетатами согласуется с большей способностью атома азота подавать электроны к двойной связи, что должно облегчать взаимодействие с электрофильным фтором перхлорилфторида^{90, 91}.

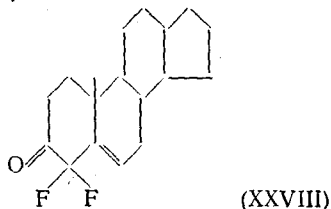
Енамины довольно реакционноспособны по отношению к FCIO_3 , но часто дают смесь различных продуктов реакции, в соотношении, зависящем от условий проведения фторирования. Пирролидил-енамин холестерина-3 (XXIII) дает 2 α -фторхолестанон-3 (XXIV) с выходом 72% после полуминутного пропускания FCIO_3 в бензольный раствор (XXIII)⁹²:



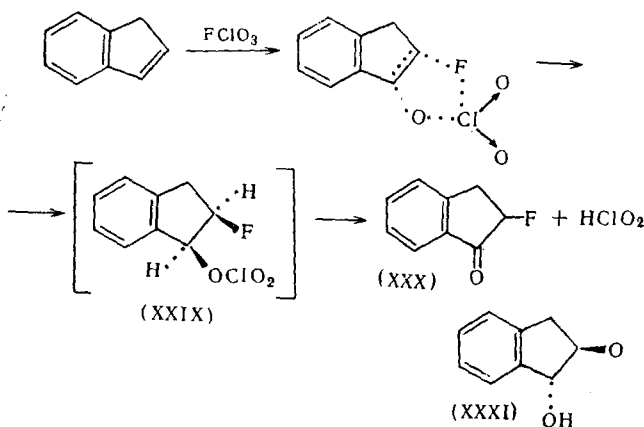
Пирролидил-енамины стероидов с двумя сопряженными двойными связями (XXV) в метаноле и диметилформамиде образуют с FClO_3 монофторзамещенные общей формулы (XXVI), изомеризация которых в сильно кислой среде приводит к XXVII^{93,94}:



В эфире енамины типа XXV дают главным образом 4-4-дифтор-3-ке-то- Δ^5 -стероиды (XXVIII)^{95, 96}:

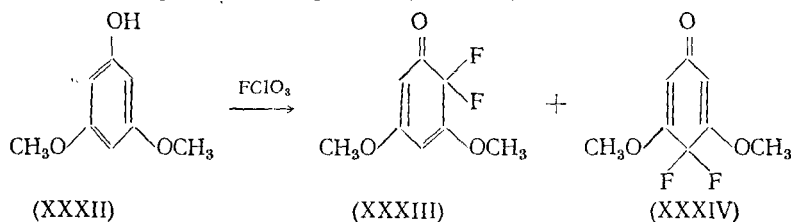


Оксофторирование. Соединения, имеющие циклическую двойную связь, сопряженную с ароматическим ядром, способны вступать с перхлорилфторидом в так называемую реакцию оксофторирования, конечным результатом которой является образование α -фторкетонов. Так реагирует, например, инден. В этой реакции FClO_3 выступает как двухцентровый электрофил, атакующий двойную связь 2-3 индена. В результате этого, по предположению авторов⁹⁷, промежуточно образуется *цис*-фторхлорат (XXIX), превращающийся в конечный α -фторкетон (XXX) путем отщепления кислоты HClO_2 . Эта кислота, по-видимому, участвует в образовании *транс*-хлоргидрина (XXXI), выделенного из смеси в значительном количестве:

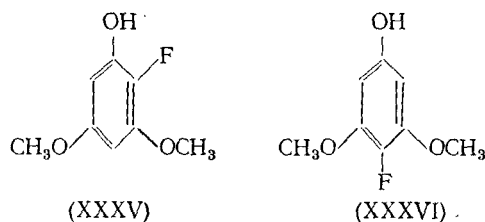


Продукты оксофторирования образуются и при действии перхлорилфторида на эфиры енолов и енамины, как уже упоминалось выше.

Фенолы реагируют с FCIO_3 , образуя продукты С-фторирования, причем фтор встает обычно в *о*- или *р*-положение. Молекула при этом приобретает хиноидную структуру. При действии перхлорилфторида на 3,5-диметоксифенол (XXXII) в пиридине или диметилформамиде образуется смесь двух изомерных дифторидов (XXXIII) и (XXXIV):

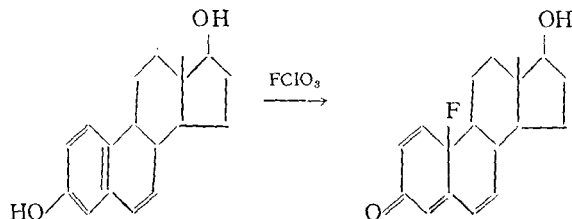


Хроматография реакционной смеси на бумаге позволяет обнаружить фторфенолы (XXXV) и (XXXVI), которые могут быть предшественниками конечных соединений (XXXIII) и (XXXIV), соответственно:

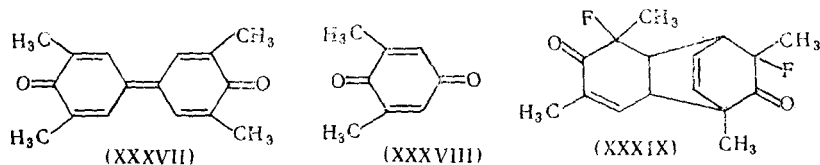


Реакции с 2- и 4-хлор-3,5-диметоксифенолами дают преимущественно гем-хлорфтордиеноны, восстановление которых цинком в уксусной кислоте приводит к фторфенолам^{98,99}.

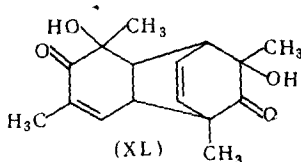
При действии FCIO_3 на стероидные фенолы образуются 10β-фторированные стероиды. В диметилформамиде выходы выше, чем в диоксане^{100,101}.



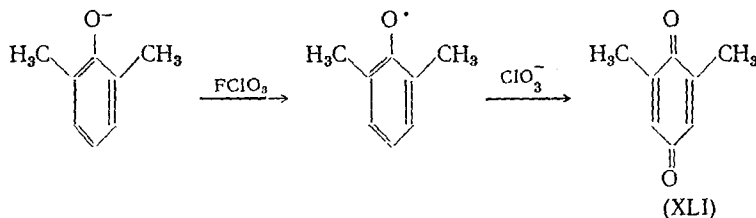
Более подробно реакция перхлорилфторида с фенолами была изучена на примере 2,6-диметилфенола¹⁰². В результате реакции натриевой соли 2,6-диметилфенола были получены смеси продуктов, состав которых зависел от применяемого растворителя. В средах с низкой диэлектрической постоянной (пентан, диоксан, толуол) образуются хиноны (XXXVII), (XXXVIII) и продукт фторирования в виде димера (XXXIX):



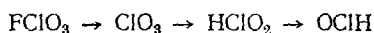
В полярных растворителях (этанол, диметилформамид) вместо димера (XXXIX) получается аналогичный по строению димер (XL):



Образование хинонов авторы объясняют окислением аниона фенолята до радикала и последующими превращениями его:

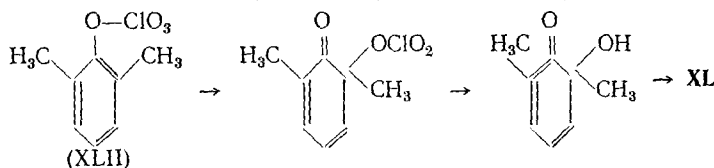


Сам 2,6-диметилфенол в толуоле не реагирует с перхлорилфторидом; в диметилформамиде реакция идет очень медленно, причем образуется смесь диметилхинона (XLI) и 2,6-диметил-4-хлорфенола. Образование последнего можно объяснить действием на 2,6-диметилфенол хлорноватистой кислоты, которая, в свою очередь, может получаться в конце последовательных стадий окисления-восстановления:



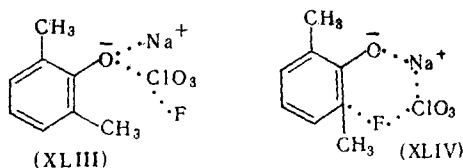
Ясно выраженное влияние среды на образование димеров (XXXIX) и (XL) позволило авторам¹⁰² предположить, что эти соединения являются продуктами атаки двухцентрового нуклеофила — диметилфенолята — на перхлорилфторид, который выступает в роли двухцентрового электрофила.

В результате атаки кислорода фенолят-иона на хлор перхлорилфторида и последующего внутримолекулярного окислительного диспропорционирования соединения (XLII) образуется димер (XL):



Если же нуклеофильным центром является орто-углеродный атом фенолят-иона, то его атака по фтору приводит в конечном счете к димеру (XXXIX). Реакцию перхлорилфторида по углероду или кислороду фенолята можно сопоставить с известным О- или С-алкилированием фенолятов.

Переходное состояние можно представить как XLIII или XLIV:

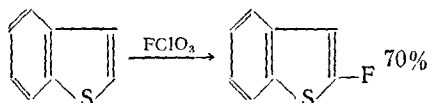


Большая сольватация катиона благоприятствует переходному состоянию **XLIII**, которое приводит к промежуточному образованию эфира хлорной кислоты (**XLII**) и далее к димеру (**XL**). Качественно сходные результаты наблюдаются в случае алкилирования в полярных средах, когда, в соответствии с гипотезой Ингольда, фенолят-анион реагирует по кислороду, а ионная пара — по углероду¹⁰³. В этом случае более сильно сольватирующая среда способствует смещению равновесия в сторону увеличения количества ионов (в том числе фенолят-аниона), что приводит, в конечном счете, к увеличению выхода димера (**XL**).

С другой стороны, квазициклическая структура переходного состояния **XLIV** благоприятствует отрыву NaClO_3 вследствие электростатического притяжения между Na^+ и ClO_3 -группой. Выигрыш в энергии связи $\text{C}-\text{F}$ по сравнению с $\text{F}-\text{Cl}$ и является движущей силой процесса.

Тот факт, что карбанионы обычно реагируют с перхлорилфторидом по фтору, а гетероатомные анионы (и амины) — по хлору, авторы объясняют следующим образом: С-фторирование — энергетически весьма выгодный процесс, тогда как малая (по сравнению с мезомерными карбанионами) поляризуемость гетероатомного аниона и высокая электронная плотность на гетероатоме приводит к отталкиванию p -орбит фтора и гетероатома (азота или кислорода)¹⁰².

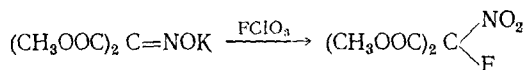
Единственный пока пример фторирования *гетероциклических соединений* описан в работе¹⁰⁴. Показано, что в присутствии бутиллития тиофен и некоторые его производные фторируются перхлорилфторидом в положение 2:



Фенил- и нафтиллитий в тех же условиях дают ничтожно малое количество фторпроизводных. В случае фениллития удалось выделить из продуктов реакции перхлорилбензол.

Окислительное фторирование. Интересной, но малоизученной реакцией FClO_3 является взаимодействие его с оксимами. Перхлорилфторид в принципе способен не только фторировать оксимы по углероду, но и одновременно окислять оксимную группу до нитрогруппы. Пока, однако, число изученных объектов очень невелико, и потому неясно, насколько общий характер может иметь эта реакция (называемая окислительным фторированием).

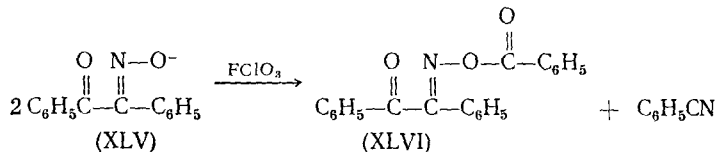
Диметилловый эфир оксиминомалоновой кислоты образует с перхлорилфторидом в диметилформамиде продукт окислительного фторирования с выходом 70%:



В процессе реакции образуются хлорат и хлорид калия. Интересно, что в качестве побочного продукта был выделен хлорнитромалоновый эфир, количество которого возрастало по мере накопления хлорид-иона⁸³. В этом отношении реакция отличается от фторирования по «активной метиленовой» группе, которая не чувствительна к наличию посторонних ионов⁵⁷.

Реакцию не удалось распространить на другие оксимы, например, этиловый эфир α -оксимино- β -кетомасляной кислоты и этиловый эфир оксиминоциануксусной кислоты. Некоторые оксимы под действием FClO_3 претерпевают бекмановскую перегруппировку второго рода. Так,

натриевая соль α -бензилмонооксима (XLV) образует при обработке перхлорилфторидом смесь бензилмонооксимбензоата (XLVI) и бензонитрила:

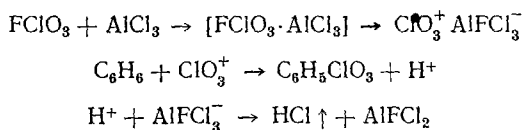


Оксимы, не содержащие электроотрицательных заместителей (ацетофенон, бензофенон), под действием перхлорилфторида превращаются в исходные кетоны⁸³.

Изучалась возможность применения перхлорилфторида как окислителя в аналитических целях¹⁰⁵. Было показано, что в неводных средах при комнатной температуре альдегидная группа очень устойчива к действию перхлорилфторида, а амино- и меркаптогруппа подвергаются сложным окислительно-восстановительным превращениям.

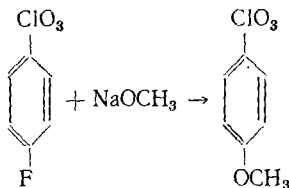
Перхлорилирование

В присутствии катализаторов Фриделя—Крафтса (обычно AlCl_3) перхлорилфторид реагирует с ароматическими соединениями по типу реакций электрофильного замещения, давая перхлорилароматические соединения, например, перхлорилбензол^{106, 107}. В отсутствие катализатора реакция не идет, в то же время и комплекс катализатора с перхлорилфторидом в отсутствие реагента не был получен. Возможно, что реакция идет через переходное состояние, объединяющее все три компонента. По аналогии с электрофильным ацилированием бензола по Фриделю—Крафтсу, авторы предлагают следующий механизм реакции¹⁰⁷:



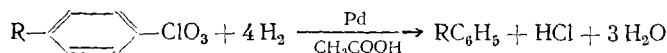
Производные бензола (фторбензол, фенол, 1,2,3-трихлорбензол, ксилолы и т. д.) реагируют с перхлорилфторидом. Однако перхлорилирование нитробензола и некоторых других ароматических соединений с электроотрицательными заместителями осуществить не удалось.

Перхлорилароматические соединения устойчивы при перегонке в вакууме и с паром, однако могут детонировать при сильном ударе или высокой температуре. Они устойчивы в кислых или нейтральных средах, но гидролизуются в сильнощелочных растворах, образуя фенол- и хлорат-ион. Взаимодействие галоидзамещенных перхлорилароматических соединений с спиртами (и некоторые другие реакции с нуклеофилами) идут с сохранением перхлорильной группы в ядре¹⁰⁸, например:



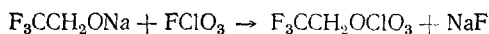
Такие восстановители, как литийалюминийгидрид, хлористое олово в соляной кислоте, цинк в соляной кислоте не восстанавливают группу

ClO_3 ¹⁰⁷, а на палладиевом катализаторе перхлорилароматические соединения легко гидрируются по уравнению ¹⁰⁹:

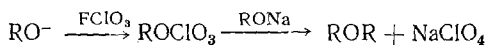


Из перхлорилбензола обычными методами получено большое количество производных, в том числе 4-хлор-, 4-метилтио- и пентахлорперхлорилбензолы и хлоргидрат 3-аминоперхлорилбензола. Перхлорилбензол и его гомологи сульфурются концентрированной серной кислотой и нитруются серно-азотной смесью в мета-положение. Получены также азо-, азокси- и гидразо-3-перхлорилбензолы. Изучены ИК спектры замещенных перхлорилбензолов ^{106, 107}.

О реакции перхлорилирования алкоксанионов перхлорилфторидом имеется лишь краткое упоминание ⁵⁶. С трифторэтилатом натрия в трифторэтаноле FClO_3 дает трифторэтилперхлорат и фторид натрия:



В случае менее кислых спиртов реакция не останавливается на стадии образования эфира хлорной кислоты, а идет далее по уравнению:



Так, этилат натрия в этаноле при действии перхлорилфторида дает диэтиловый эфир и перхлорат натрия ⁵⁶.

Как уже отмечалось ранее, перхлорилфторид дает с аммиаком смесь фторида аммония и аммониевой соли амида хлорной кислоты ^{8, 54}. Попытки осуществить аналогичную реакцию с аминами не привели к желаемому результату. Перхлорилфторид реагирует с чистыми аминами, как правило, со взрывом, либо образуя сложную смесь продуктов окисления, обычно типа анилов. Аминолиз перхлорилфторида анилином, фенилгидразином, изопропил- и изобутиламином и др. приводил к образованию самопроизвольно взрывающихся твердых или жидких веществ неуставленного строения ¹¹⁰.

Лишь недавно ¹¹¹ удалось осуществить перхлорилирование амина по азоту. При пропускании FClO_3 в водный раствор пиперидина был получен с выходом 70% N-перхлорилпиперидин. Это — неустойчивая, легко гидролизующаяся щелочами, сильно взрывчатая жидкость.



Опубликован обзор ¹¹², часть которого посвящена рассмотрению получения и свойств перхлорилорганических соединений.

Токсичность

Ссылаясь на предварительные испытания, проведенные на животных, Энгельбрехт и Ативангер ⁸ характеризуют перхлорилфторид как «умеренно токсичный» 7—8 степени по классификации Карпентера, Смита и Поццани ¹¹³ и приводят примерные цифры для LC_{50} : 2000—4000 частей на миллион при 4-часовой экспозиции. Токсичность перхлорилфторида близка к токсичности хлора, но без его раздражающего действия ²⁰. По запаху он обнаруживается в концентрации 10 частей на миллион, что значительно ниже допустимой концентрации при длительном воздействии. Голл ¹¹⁴ упоминает, что токсичность перхлорилфторида низка и он не разъедает кожу. Отмечалось также ¹¹⁵, что обезьяны длительное время

могут дышать воздухом, содержащим перхлорилфторид в количестве 40 частей на миллион, а при 200 частях на миллион обнаруживается небольшое токсическое действие.

V. ПРИМЕНЕНИЕ

В связи с тем, что перхлорилфторид является сравнительно новым веществом, возможности практического использования его изучены еще недостаточно. Шире других рассматриваются перспективы использования перхлорилфторида в качестве окислителя. Изучались спектры пламен некоторых горючих газов с перхлорилфторидом в качестве окислителя¹¹⁶ и скорость пламени в смесях метана с воздухом при добавлении перхлорилфторида¹¹⁷. Шаух и Сервас^{115, 118} отмечают, что пламя комбинации $H_2 + FClO_3$ легко контролируется, имеет низкий фон и может быть с успехом использовано как источник возбуждения в пламенной фотометрии.

Как окислитель для ракетных топлив²⁹, жидкий перхлорилфторид обеспечивает с диметилгидразином и гидразином удельный импульс 274 сек^{-1} (давление в камере сгорания 42 атм), в то время как жидкий кислород с американским топливом JP-4 дает 272 сек^{-1} . В гибридной, твердо-жидкостной системе перхлорилфторид обеспечивает такой же импульс, как N_2O_4 , т. е. 246 сек^{-1} ¹¹⁹.

Предлагается использовать перхлорилфторид как окислитель для высокотемпературного резания металлов¹²⁰.

Возможность применения перхлорилфторида в других областях находится на стадии обсуждения. Имеется ряд патентов по использованию его в качестве теплопередающей среды в холодильном деле¹²¹, инсектофунгицида¹²². Сообщается о полимеризации этилена в присутствии перхлорилфторида под давлением в сотни атмосфер и температуре порядка 200° ¹²³.

Благодаря способности интенсивно поглощать медленные электроны⁴⁷, перхлорилфторид может найти применение как газообразный изолятор, диэлектрические свойства которого лучше, чем у SF_6 , и почти не ухудшаются при облучении γ -лучами²¹.

Перхлорилфторид является в настоящее время единственным агентом для получения перхлорилароматических соединений. Последние могут найти применение для получения взрывчатых веществ, красителей и лекарственных препаратов (3-перхлорилацетанилид и 4-фторперхлорилбензол обладают выраженным фармакологическим действием)^{2, 106}.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Nakanishi, J. Japan. Chem. (Kagaku-no ryoiki), **13**, 864 (1959).
2. Ching-Yung Tao, Hua Hsueh Tung Pao, **1962**, № 5, 44.
3. Ю. А. Титов, И. Г. Решетова, А. А. Ахрем, РИМИОС, сб. 15, 1966.
4. A. Engelbrecht, H. Atzwanger, Monatsch., **83**, 1087 (1952).
5. H. Bode, E. Klesper, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **266**, 275 (1951).
6. H. Bode, E. Klesper, Angew. Chem., **66**, 605 (1954).
7. A. Engelbrecht, Там же, **66**, 442 (1954).
8. A. Engelbrecht, H. Atzwanger, J. Inorg. Nuclear Chem., **2**, 348 (1956).
9. J. Sicre, H. Schumacher, Angew. Chem., **69**, 266 (1957).
10. A. Engelbrecht, Am. pat. 2942947 (28.06.1960); C. A., **54**, 21681b (1960).
11. G. Barth-Wehrenalp, J. Inorg. Nuclear Chem., **2**, 266 (1956).
12. G. Barth-Wehrenalp, Am. pat. 2942948 (28.06.1960); C. A., **54**, 21681c (1960).
13. W. Lalande, Пат. ФРГ 1026285 (20.03.1958); C. A., **54**, 20117i (1960).
14. W. Lalande, Am. pat. 2982617 (2.05.1961); C. A., **55**, 16926i (1961).
15. A. Wolff, J. Inorg. Nuclear Chem., **3**, 250 (1956).
16. G. Barth-Wehrenalp, Там же, **4**, 374 (1957).
17. H. Dess, Am. pat. 2982618 (2.05.1961); C. A., **55**, 16927b (1961).

18. G. Barth-Wehrenalp, H. Mandell, Пат. ФРГ 1076640 (5.11.1958); C. A., **56**, 5631i (1962).
19. G. Barth-Wehrenalp, H. Mandell, Ам. пат. 2942949 (28.06.1960); C. A., **54**, 21681d (1960).
20. Chem. Eng. News, **38**, 62 (1960).
21. J. Gall, Ам. пат. 3038955 (29.11.1956); C. A., **57**, 8066c (1962).
22. W. Lalande, J. Gall, Ам. пат. 2998388 (19.12.1956); C. A., **57**, 16365c (1962).
23. J. Green, N. Levine, R. Keller, Ind. Eng. Chem., Product Res. and Developm., **2**, 126 (1963).
24. J. Koehler, W. Giaucque, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2659 (1958).
25. B. Magerlein, J. Pike, R. Jackson, G. Vandenberg, F. Kagan, J. Org. Chem., **29**, 2982 (1964).
26. A. Nathan, B. Magerlein, J. Hogg, Там же, **24**, 1517 (1959).
27. R. Jarry, J. Phys. Chem., **61**, 498 (1957).
28. J. Simkin, R. Jarry, Там же, **61**, 503 (1957).
29. J. Gall, Space and Aeronaut., 1959, Research and Development Handbook, 1959—1960, стр. 5.
30. R. Jarry, J. Fritz, Chem. a. Eng. Data Ser., **3**, 34 (1958).
31. R. Tallman, D. Wampler, J. Margrave, J. Inorg. Nuclear Chem., **21**, 38 (1961).
32. J. Margrave, R. Wendt, J. Chem. Phys., **31**, 857 (1959).
33. D. Lide, D. Mann, Там же, **25**, 1128 (1956).
34. R. Madden, W. Benedict, Там же, **25**, 594 (1956).
35. D. Lide, D. Mann, Там же, **25**, 595 (1956).
36. E. Smith, F. Steinbach, K. Beu, U. S. Atomic Energy Commission, GAT-T-687 (1959); Nuclear Sci. Abstr., **13**, № 20883 (1959); C. A., **54**, 20617i (1960).
37. F. Powell, E. Lippincott, J. Chem. Phys., **32**, 1883 (1960).
38. J. Dunlop, E. Jones, Spectroscopia Mol., **9**, № 98, 32 (1960).
39. D. Sharp, J. Chem. Soc., **1957**, 3761.
40. E. Robinson, Can. J. Chem., **41**, 173 (1963).
41. A. Maryott, S. Kryder, J. Chem. Phys., **27**, 1221 (1957).
42. D. Lide, D. Mann, U. S. Nat. Bur. Stds. Report № 4399, (1.11.1955). Цит. по ²⁴.
43. R. Tallman, Dissert. Abstr., **20**, 4293 (1960).
44. S. Brownstein, Can. J. Chem., **38**, 1597 (1960).
45. H. Agahigian, A. Gray, G. Vickers, Там же, **40**, 157 (1962).
46. J. Bacon, R. Gillespie, J. Quail, Там же, **41**, 3063 (1963).
47. W. Hickam, D. Berg, J. Chem. Phys., **29**, 517 (1958).
48. R. Reese, V. Dibeler, F. Mohler, J. Research Natl. Bur. Stand., **57**, 367 (1957).
49. V. Dibeler, R. Reese, D. Mann, J. Chem. Phys., **27**, 176 (1957).
50. C. Neugebauer, J. Margrave, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1338 (1957).
51. R. Gatti, J. Sicre, H. Schumacher, Angew. Chem., **69**, 638 (1957).
52. R. Gatti, J. Sicre, H. Schumacher, Ztschr. phys. Chem. (Frankfurt), **23**, 164 (1960).
53. А. Т. Усманов, Р. И. Магарра, ЖФХ, **36**, 2680 (1962).
54. H. Mandell, G. Barth-Wehrenalp, J. Inorg. Nuclear Chem., **12**, 90 (1959).
55. Booklet DC-1819, Pennsalt Chemicals Corp., Commercial Development Dept., Philadelphia, Pa. Цит. по ¹.
56. C. Inman, E. Tyczkowski, R. Oesterling, F. Scott, Experientia, **14**, 355 (1958).
57. C. Inman, R. Oesterling, E. Tyczkowski, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6533 (1958).
58. H. Machleidt, Ann., **667**, 24 (1963).
59. H. Machleidt, Ann., **676**, 66 (1964).
60. L. Gottwald, E. Kun, J. Org. Chem., **30**, 877 (1965).
61. F. Dean, F. Pattison, Canad. J. Chem., **41**, 1833 (1963).
62. H. Machleidt, V. Hartmann, Ann., **679**, 9 (1964).
63. H. Lange, M. Lipp, Naturwiss., **47**, 397 (1960).
64. H. Machleidt, R. Wessendorf, Ann., **674**, i (1964).
65. A. Kende, Tetrahedron Letters, **1959**, № 14, 13.
66. А. А. Ахрем, И. Г. Решетова, Ю. А. Титов, Усп. химии, **43**, 2171 (1965).
67. C. Robison, N. Bruce, E. Oliveto, S. Tolksdorf, M. Steinberg, P. Perlman, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5256 (1960).
68. C. Robinson, N. Bruce, E. Oliveto, J. Org. Chem., **28**, 975 (1963).
69. J. Edwards, H. Ringold, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5262 (1959).
70. H. Ruschig, Ber., **88**, 878 (1955).
71. G. Allen, M. Weiss, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4968 (1959).
72. H. Kissman, A. Small, M. Weiss, Там же, **82**, 2312 (1960).
73. H. Kissman, A. Small, M. Weiss, Там же, **81**, 1262 (1959).
74. C. Holmlund, L. Feldman, H. Kissman, M. Weiss, J. Org. Chem., **27**, 2122 (1962).
75. Англ. пат. 907813 (8.09.1958); C. A., **58**, 8009c (1963).

76. A. Nathan, J. Babcock, J. Hogg, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1436 (1960).
77. S. Nakanishi, K. Morita, E. Jensen, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5259 (1959).
78. N. Allinger, H. Blatter, M. Darooge, L. Freiberg, J. Org. Chem., **26**, 2550 (1961).
79. H. Renhard, R. Blackwood, C. Stephens, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2775 (1961).
80. A. Josey, Ам. пат. 3114763 (20.01.1960); C. A., **60**, 7918g (1964).
81. Англ. пат. 865321 (12.04.1961); C. A., **56**, 331g (1962).
82. H. Schechter, E. Roberson, J. Org. Chem., **25**, 175 (1960).
83. J. Freeman, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3869 (1960).
84. H. Gershon, A. Scala, J. Org. Chem., **27**, 463 (1962).
85. B. Magerlein, F. Linkoin, R. Birkenmeyer, F. Kagan, Chem. a. Ind., **1961**, 2050.
86. V. Bogert, B. Bloom, Ам. пат. 2961441 (22.11.1960); C. A., **56**, 528e, 6061h (1962).
87. B. Bloom, V. Bogert, R. Pinson, Chem. a. Ind., **1959**, 1317.
88. G. Allen, N. Austin, J. Org. Chem., **26**, 5245 (1961).
89. E. Jensen, Abstr. of Papers, presented at 138 Meeting of American Chemical Society, N. Y., 11—16 September, 1960, стр. 25M.
90. S. Nakanishi, E. Jensen, J. Org. Chem., **27**, 702 (1962).
91. S. Nakanishi, J. Med. Chem., **7**, 108 (1963).
92. R. Gabbard, E. Jensen, J. Org. Chem., **23**, 1406 (1958).
93. R. Joly, J. Warnant, Bull. soc. chim. France, **1961**, 569.
94. R. Joly, J. Warnant, A. Guillemette, Франц. пат. 1260066 (21.03.1960); C. A., **57**, 2291c (1962).
95. S. Nakanishi, R. Morgan, E. Jensen, Chem. a. Ind., **1960**, 1136.
96. S. Nakanishi, Steroids, **2**, 765 (1963).
97. M. Neeman, Y. Osawa, J. Am. Chem. Soc., **85**, 232 (1963).
98. D. Taub, Chem. a. Ind., **1962**, 558.
99. D. Taub, C. Kuo, N. Wendler, Там же, **1962**, 557.
100. J. Mills, J. Barrera, E. Olivares, H. Garcia, J. Am. Chem. Soc., **82**, 584 (1960).
101. J. Mills, Там же, **81**, 5515 (1959).
102. A. Kende, P. MacGregor, Там же, **83**, 4197 (1961).
103. C. Ingold, Ann. Repts, **1926**, 142.
104. R. Schuetz, D. Taft, J. O'Brien, J. Shea, H. Mork, J. Org. Chem., **28**, 1420 (1963).
105. R. Shoho, Dissert. Abstr., **23**, 3100 (1963).
106. C. Inman, R. Oesterling, E. Tyczkowski, Ам. пат. 3076853 (21.06.1962); C. A., **59**, 7428d (1963).
107. C. Inman, R. Oesterling, E. Tyczkowski, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5286 (1958).
108. F. Scott, Ам. пат. 3047589 (31.07.1962); C. A., **58**, 1397a (1963).
109. F. Scott, R. Oesterling, J. Org. Chem., **25**, 1688 (1960).
110. F. Scott, R. Oesterling, E. Tyczkowski, C. Inman, Chem. a. Ind., **1960**, 528.
111. D. Gardner, R. Helitzer, C. Mackley, J. Org. Chem., **29**, 3738 (1964).
112. Г. Н. Дорофеев, С. В. Кривун, В. И. Дуленко, Ю. А. Жданов, Усп. химии, **34**, 219 (1965).
113. C. Carpenter, H. Smyth, U. Pozzani, J. Ind. Hyg. Toxikol., **31**, 343 (1949).
114. J. Gall, Am. Rocket Soc. Journ., **29**, 95 (1959).
115. G. Schmauch, E. Servass, Appl. Spectroscopy, **12**, 98 (1958).
116. R. Ludwig, J. Margrave, Combustion and Flame, **3**, 147 (1959).
117. C. Halpern, J. Res. Natl. Bur. Stand., **65A**, 513 (1961).
118. G. Schmauch, E. Servass, Analyt. Chem., **30**, 1160 (1958).
119. F. Hendel, E. Cavecche, Chem. Eng., **67**, 93 (1960).
120. J. Gall, Ам. пат. 3066058 (27.11.1962); C. A., **58**, 6510a (1963).
121. W. Lalande, J. Gall, Ам. пат. 2998388 (19.12.1956); C. A., **57**, 16365c (1962).
122. M. Goebel, Ам. пат. 2913366 (17.11.1959); C. A., **54**, 2649d (1960).
123. N. Hardwike, Ам. пат. 2947738 (2.08.1960); C. A., **54**, 25999h (1960).
124. H. Gershon, J. Repwick, W. Wynn, R. D'Ascoli, J. Org. Chem., **31**, 916 (1966).
125. В. И. Словецкий, Л. В. Охлобыстина, А. А. Файнзильберг, А. И. Иванов, Л. И. Бирюкова, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1965**, 2063.
126. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, И. Н. Рожков, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1966**, 1062.