

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 7

ИЮЛЬ — 1976 г.

ТОМ XLV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.471

НОВЫЕ ДАННЫЕ О РЕАКЦИЯХ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

И. Л. Кнуянц, В. Р. Полищук

Статья обобщает данные последних лет о химических превращениях фторорганических соединений. Данные о новых реакциях этих соединений рассматриваются в сочетании с новыми представлениями о механизме ранее известных процессов, зачастую стирающими жесткие границы, ранее отделявшие ионные реакции от радикальных.

Библиография — 280 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--------------------------|------|
| I. Анионоидные реакции | 1139 |
| II. Катионоидные реакции | 1155 |
| III. Радикальные реакции | 1161 |

Методы введения фтора в органические молекулы, а также данные физических исследований фторорганических соединений рассмотрены в обзоре¹. Настоящий обзор обобщает сведения об их химических превращениях.

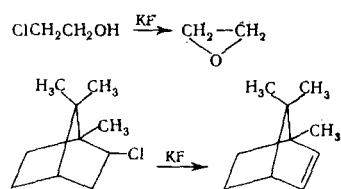
I. АНИОНОИДНЫЕ РЕАКЦИИ

Указанный тип реакций наиболее распространен в химии фторорганических соединений. Детальному обсуждению некоторых реакций этого типа посвящены обзоры²⁻⁶.

1. Фторкарбанионы, генерируемые с помощью иона фтора

Исключительно важная роль в химии фторорганических соединений принадлежит иону фтора. Уже первое в истории соединение, содержащее связь C—F — фтористый бензоил, — получено Бородиным в 1862 г. действием бифторида калия на хлористый бензоил⁷.

Высокая основность фтористого калия, известная еще Берцелиусу (цит. по⁷), начала находить применение с 1947 г., когда было осуществлено дегидрохлорирование этиленхлоргидрина и борнилхлорида⁸:

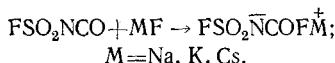


Дальнейшие исследования показали, что сухие соли фтористоводородной кислоты являются сильнейшими основаниями. Так, фтористый тетраэтиламмоний отщепляет HCl от β -фенилэтилхлорида в 800 раз быстрее, чем этилат натрия⁹. Сильные CH -кислоты (нитросоединения с $pK_a < 7$) образуют соли при действии фторидов щелочных металлов в спиртовой среде¹⁰. В аprotонной же среде анион генерируется даже из CH -кислоты, обладающей $pK_a = 25$ (ацетонитрил¹¹). Трифенилметан ($pK_a = 28,8$) аниона практически не образует¹².

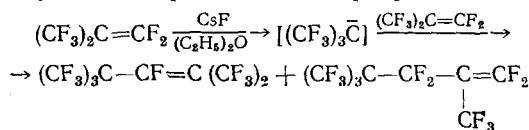
Чрезвычайно высокая энергия водородных связей, образуемых ионом фтора, является причиной некоторых экспериментальных трудностей, связанных с применением термически нестойких фторидов тетраалкиламмония, из которых не удается полностью удалить кристаллизационную воду (остаются две молекулы $H_2O^{12, 13}$).

Наибольшая степень делокализации заряда достигается при включении F^- в октаэдрическую клетку, содержащую 4 или 6 молекул воды. Рассчитанные по методу ППДП энергии гидратации (128 и 117 ккал/моль, соответственно) хорошо согласуются с экспериментально найденной величиной 120 ккал/моль¹⁴. Высокая энергия водородной связи $H-F$ является также причиной существования кислотного катализа при гидролизе, например, фтористого бензила¹⁵ (обзор механизмов замещения фтора см.¹⁶). В отсутствие сольватации (в газовой фазе) нуклеофильность F^- , определенная по кинетике реакции с CH_3Cl , близка к нуклеофильности OH^- и NH_2^- (масс-спектроскопия¹⁷).

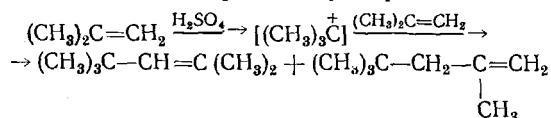
Столь же легко, как и с водой, фториды щелочных металлов образуют соединения с перекисью водорода¹⁸, а также, аналогично щелочам, с CO_2 ¹⁹ ($\text{F}_2\text{CO}_2^{2-}$ аналогичен CO_3^{2-}) и с изоцианатами²⁰:



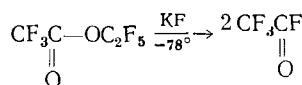
Чрезвычайное значение для фторорганической химии имеет способность иона фтора присоединяться к электрофильным кратным связям фторсодержащих олефинов²¹ и карбонильных соединений²². Образующиеся анионы способны к целому ряду превращений, аналогичных превращениям карбониевых ионов в химии углеводородов. Так, димеризация октафторизобутилена при действии фтористого цезия²³:



является как бы зеркальным отражением классической димеризации изобутилена серной кислотой, открытой Бутлеровым²⁴:

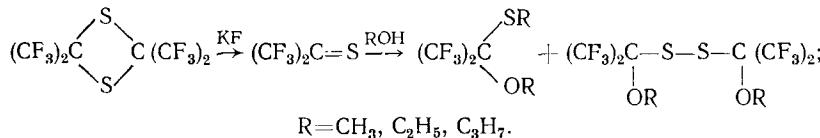


Этот пример наглядно иллюстрирует роль иона фтора как «протона фторорганической химии». Катализируемая ионом фтора олигомеризация свойственна и другим полностью фторированным олефинам или карбонильным соединениям. Как показано на примере гексафторпропилена, эта реакция обратима (нагревание тримера C_3F_6 с CsF приводит к его частичному превращению в димер и мономер²⁵). Обратимость димеризации трифторацетилфторида выражена гораздо сильнее: в присутствии KF его димер — «перфторэтилацетат» — разлагается при -78° ²⁶:

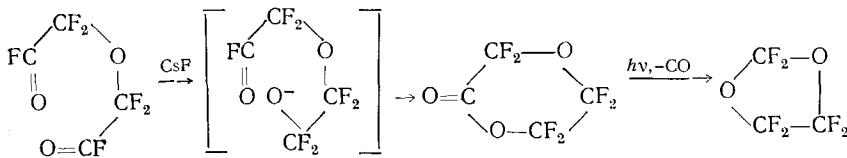


В отсутствие атомов фтора в гем-положении к атому кислорода полностью фторированные сложные эфиры — например, додекафтор-*трет*-бутилацетат — устойчивы к действию CsF даже при нагревании²⁷.

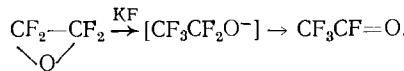
Димеры полностью фторированных тиокетонов также диссоциируют в присутствии иона фтора, что позволяет генерировать их мономерную форму непосредственно в реакционной среде²⁸:



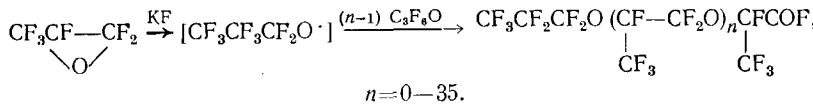
В отличие от фторолефинов, для которых олигомеризация обычно останавливается на стадии образования тримеров или тетрамеров, гексафторбутил-2 при действии KF в аналогичных условиях образует полимер²⁹. Изящное применение «внутренней димеризации» в сочетании с УФ-облучением позволило осуществить синтез гексафтор-1,3-диксацикlopентана³⁰:



Источником «перфторалкоголятов» могут служить не только карбонильные соединения, но и окиси фторолефинов, которые при действии иона фтора перегруппировываются во фторангидриды³¹:

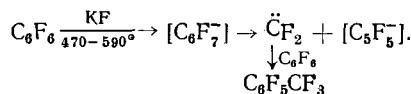


На этом основан способ получения олигомеров окиси гексафторпропилена



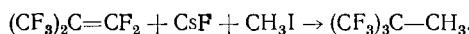
Олигомеры, в которых концевая фторангидридная группа заменена на другую, более инертную, находят применение в качестве смазочных масел и гидроэмульсий³².

Своеобразные превращения происходят при действии фтористого калия на гексафторбензол в жестких условиях. Наряду с образованием полностью фторированного толуола и ксилолов, происходящим, очевидно, с участием дифторкарбена³³:

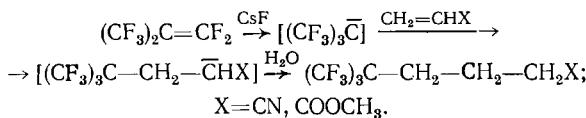


В этой реакции образуется также декафторметилцикlopентен³⁴.

Олигомеризация фторолефина или карбонильного соединения может быть подавлена, если генерировать анион в присутствии электрофильных реагентов, способных реагировать с ним*. Так, при действии фтористого цезия на октафторизобутилен в присутствии CH_3I происходит не димеризация олефина, а алкилирование³⁵:

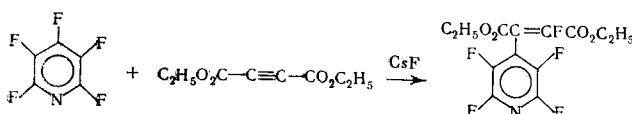


В присутствии производных акриловой кислоты после обработки водой образуются продукты формального присоединения к ним $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$ ³⁶:



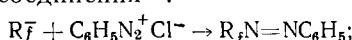
Столь же легко нонафтор-*трет*-бутильный анион замещает атомы галогена в ненасыщенных и ароматических соединениях — пентафторпиридине, цианурхлориде, 2,4-динитрофторбензоле, в *n*-нитрофторбензole³⁸, а также в фенилхлорацетилене³⁷. С точки зрения синтетических возможностей в ряду фторароматических соединений — таких, как октафтортолуол, пентафторпиридин и другие — эту реакцию можно сопоставить с алкилированием по Фриделю — Крафтсу. В нее могут быть также вовлечены карбанионы, генерируемые из гексафторпропилена, тетрафторэтилена и других фторолефинов^{4, 5, 38}.

Анион, способный вступать в аналогичные реакции, генерируется в результате присоединения F^- к электрофильной тройной связи эфира ацетилендикарбоновой кислоты³⁹:

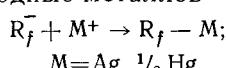


В случае гексафторбутина-2 реакция осложняется его полимеризацией.

Фторированные карбанионы способны соединяться с катионоидными частицами, образуя устойчивые ковалентные соединения. Так синтезируются смешанные азосоединения⁴⁰:

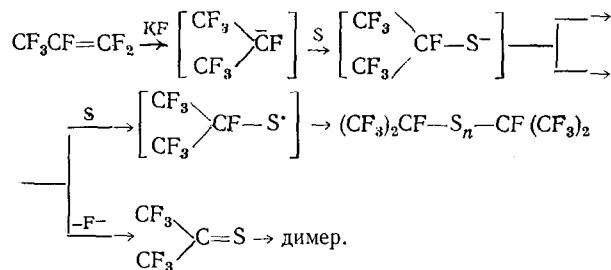


или фторалкильные производные металлов^{41, 42, 43}:



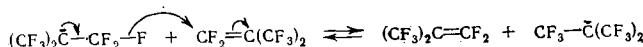
* См. обзор Б. Л. Дяткина, Н. И. Делягиной, С. Р. Стерлина «Перфтор-*трет*-бутил-анион в синтезе фторорганических соединений», «Успехи химии», 45, 1205 (1976).

Действие на фторкарбанионы элементарной серы приводит к образованию меркаптид-анионов, способных как элиминировать фтор-ион (что приводит к тиокарбонильным соединениям), так и окисляться избытком серы, образуя ди- и полисульфиды⁴⁴:



Можно сказать, что по легкости получения и широте синтетического применения «перфторкарбанионы» (фактически — ионизированные фторалкильные производные щелочных металлов) в известной мере заменяют для химии фтора реактивы Гриньера. Ввиду неустойчивости последних, связанной с легкостью элиминирования фтористого магния, некоторое препаративное значение могут иметь, очевидно, лишь те фторсодержащие реактивы Гриньера, в которых содержатся ненасыщенные или первичные фторалкильные остатки⁴⁵.

Попытки прямого наблюдения фторкарбанионов с помощью спектроскопии ЯМР ¹⁹F показали, что эти частицы находятся в состоянии быстрого обмена. Так, обмен между нонафттор-*трет*-бутильным анионом и октафтоторизобутиленом в среде 1,2-диметоксиэтана не удается сделать медленным в ЯМР-шкале времени даже при —100°⁴⁶:



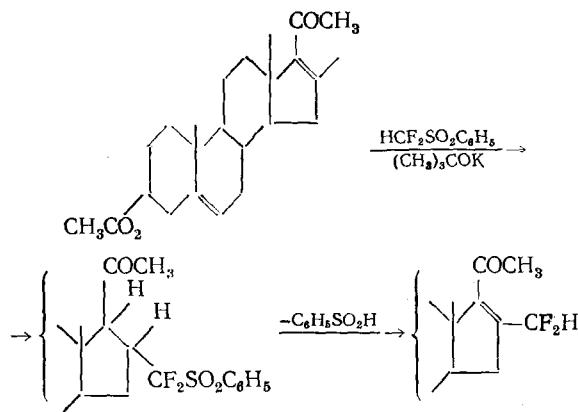
Сопоставление фторолефинов и карбонильных соединений в реакции с ионом фтора показывает, что последние более активны: трифторацетилфторид обменивается с Cs¹⁸F в семь раз быстрее, чем гексафтормаркаптан⁴⁷. Гексафторацетон, взятый в минимальном избытке, полностью растворяет фтористый цезий в ацетонитриле, тогда как даже один из самых электрофильных фторолефинов — октафтоторизобутилен — лишь незначительно повышает растворимость CsF в аprotонных растворителях. Благодаря этой особенности гексафторацетон используют для приготовления чрезвычайно активного высокодисперсного CsF (упариванием в вакууме раствора «перфторалкоголя»)⁴⁸.

2. Фторкарбанионы, генерируемые другими методами

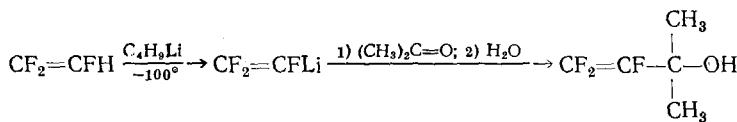
Помимо специфического для фторкарбанионов метода — присоединения иона фтора к электрофильным кратным связям — их можно генерировать с помощью общих методов химии карбанионов. Благодаря высокой протонной подвижности атома водорода при третичном атоме углерода в полифторалканах, фторкарбанионы генерируются при действии на них сравнительно слабых оснований. Так, обсужденную выше реакцию нонафттор-*трет*-бутильного аниона с акриловыми системами можно осуществить и при действии на них смеси (CF₃)₃CH с триэтиламином⁴⁹. В подобных процессах, по-видимому, действительно могут участвовать кинетически независимые карбанионы. Как показало из-

учение кинетики дегидрогалогенирования соединений общей формулы $C_6H_5CHClCF_2X$, где $X=F, Cl$, наличие в β -положении атома хлора чрезвычайно ускоряет процесс — вероятно, вследствие реализации в этом случае синхронного отщепления. Если же $X=F$, очевидно, образуется кинетически независимый карбанион⁵⁰.

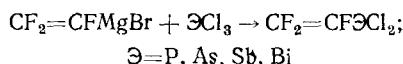
Катализируемые основаниями реакции, сводящиеся в итоге к внедрению карбена, также могут включать стадию образования карбаниона⁵¹:



Атом водорода при двойной связи фторолефинов также обладает достаточной кислотностью для генерирования перфторалкенил-анионов⁵²:

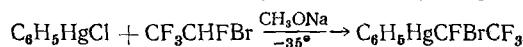


С помощью фторалкенильных производных лития или магния можно синтезировать широкий круг элементоорганических соединений (см. обзор⁵³):



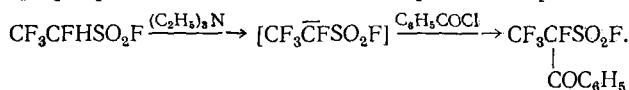
Аналогично получены трифторметильные производные серы, кремния, германия, олова, ртути, а также платины и палладия.

Широко применяются СН-кислоты и для синтеза ртутьноорганических соединений — источников галогенкарбенов. Например⁵⁴:

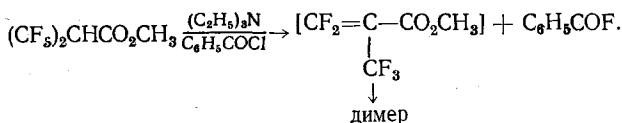


При нагревании образующегося соединения образуется трифторметил-фторкарбен.

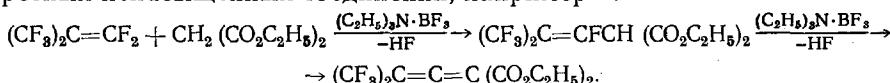
Анион, генерируемый при действии триэтиламина на 1,2,2,2-тетрафторэтансульфоффторид, замещает атом хлора в хлористом бензоиле⁵⁵:



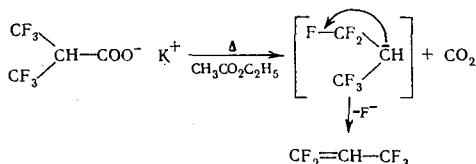
Аналогичное ацилирование производных α -гидрополифторкарбоновых кислот осуществить не удается; основным направлением реакции оказывается дегидрофторирование⁵⁶:



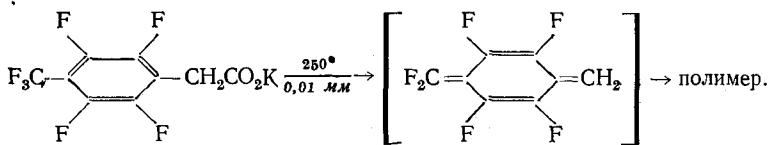
Хлористый бензоил оказывает электрофильное содействие процессу дегидрофторирования, делая его необратимым вследствие связывания иона фтора в виде ковалентного соединения — фтористого бензоила. Аналогичное действие оказывают кислоты Льюиса, вводимые в виде комплексов с третичными аминами. Благодаря применению таких комплексов удается с препаративным выходом осуществить синтез ряда интересных ненасыщенных соединений, например⁵⁷:



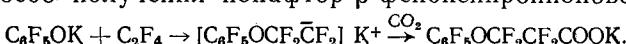
Уходящей группой при генерации фторкарбанионов может служить не только протон, но и CO₂, что позволяет использовать в этих реакциях соли фторкарбоновых кислот. Декарбоксилирование можно применять для синтеза фторолефинов⁵⁸:



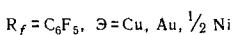
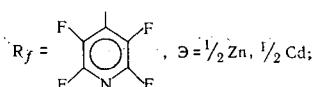
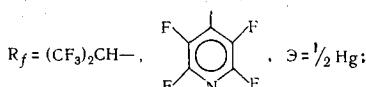
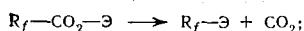
Аналогично осуществляется синтез фторсодержащих хинонметидов, образующих полимеры при конденсации в вакууме на холодную поверхность⁵⁹:



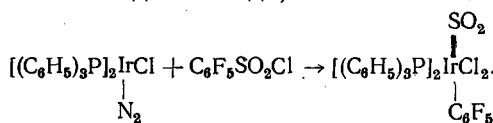
Элиминирование CO₂ солями фторкарбоновых кислот может быть обратимым (фторкарбанионы способны присоединять CO₂⁶⁰). На этом основан способ получения нонафтот- β -феноксипропионовой кислоты⁶¹:



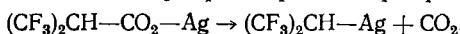
Декарбоксилирование солей тяжелых металлов успешно применяется для синтеза разнообразных фторсодержащих металлоорганических соединений. Механизм этого процесса может быть более сложным, включающим стадию генерации радикалов⁶²⁻⁶⁶:



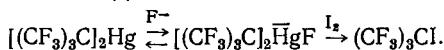
Уходящей группой в подобных процессах могут служить также и SO_2 или SO_3 — например, в синтезе полифторарильных производных ртути^{67, 68} или железа⁶⁹. В процессе получения σ -пентафторфенилиридия SO_2 связывается в виде лиганда, вытесняя молекулярный азот⁷⁰:



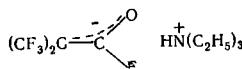
Декарбоксилирование серебряной соли гексафторизомасляной кислоты приводит к образованию гексафторизопропилсеребра⁷¹:



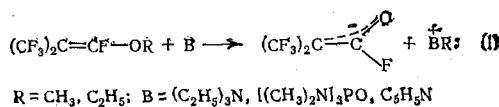
Существенное влияние на легкость реакции оказывает основность растворителя: CO_2 не выделяется в кипящем тетрагидрофуране; в ацетонитриле реакция происходит при $40-50^\circ$, а в пиридине — при комнатной температуре. Это свидетельствует о важной роли, которую играет в подобных реакциях нуклеофильное содействие, оказываемое молекулами растворителя. Столь же заметно оказывается это содействие и в реакциях фторалкильных производных тяжелых металлов, которые благодаря электроноакцепторным свойствам фторалкильных групп особенно легко координируются с основаниями и могут также служить источниками фторкарбанионов. Так, распад бис-(нонафтотрет-бутил)ртути, легко происходящий в присутствии иодистых солей в аprotонных растворителях, приводит к образованию октафторизобутилена. Действие KF не приводит к распаду ртутьоорганического соединения, но в присутствии KF оно значительно легче вступает в реакции с такими реагентами, как сера или иод⁷²:



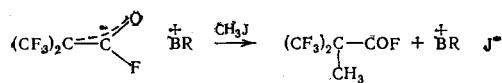
Фторангидрид гексафторизомасляной кислоты (в отличие от хлорангидрида) при действии на него триэтиламина не отщепляет галогенводорода. Реакция останавливается на стадии образования твердого солеобразного комплекса, содержащего мезомерно стабилизированный карбанион⁷³ (см. обзор⁷⁴):



Чрезвычайная устойчивость таких фторкарбанионов позволяет получать их оригинальным способом — действуя органическими основаниями на алкилполифторвиниловые эфиры, которые, как оказалось, могут служить алкилирующими агентами⁷⁵⁻⁷⁷:

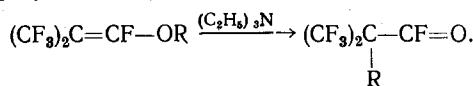


В свою очередь, мезомерный анион также может алкилироваться — например, иодистым метилом⁷⁸:

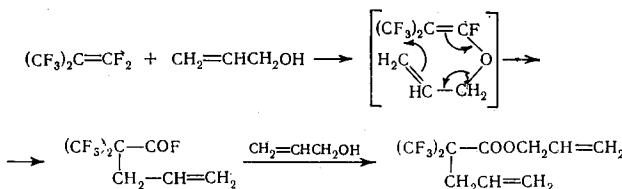


Алкилирующим агентом может служить и избыток исходного винило-

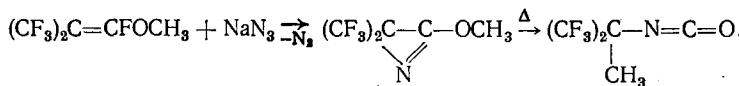
вого эфира, так что нагревание его в присутствии оснований приводит к перегруппировке⁷⁹:



Особенно легко мигрирует R-аллил. Поэтому аллилгептакторизобутениловый эфир не удается синтезировать вовсе: в условиях обычно применяемой для этого реакции октафоризобутилена со спиртом сразу происходит перегруппировка, так что конечным продуктом реакции оказывается аллиловый эфир α -аллилгексафторизомасляной кислоты⁸⁰.



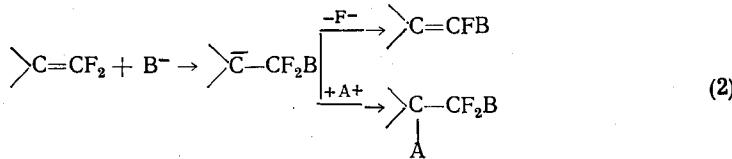
Очевидно, родственной по природе является еще одна перегруппировка — превращение 2,2-бис-(трифторметил)-3-метоксиазирина, получаемого при действии азота на метилгептафторизобутиловый эфир, в соответствующий изоцианат⁸¹:



3. Реакции фторсодержащих ненасыщенных соединений с нуклеофилами

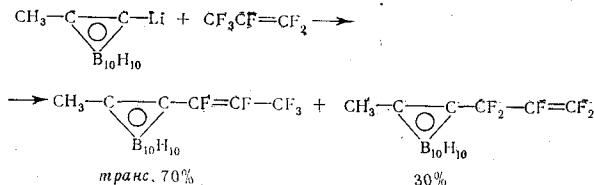
Как показано в ранней работе⁸², атом фтора в винильном положении фторолефина обладает преимущественной подвижностью по сравнению с аллильным. Это свойство специфично для фторорганических соединений и отличает их от большинства веществ, для которых справедливы традиционные представления о большей подвижности атома галогена, находящегося в аллильном положении.

Если фторолефин атакуется анионом B^- , промежуточно образующийся карбанион может стабилизироваться, либо элиминируя ион фтора (замещение), либо соединяясь с катионом A^+ (присоединение):



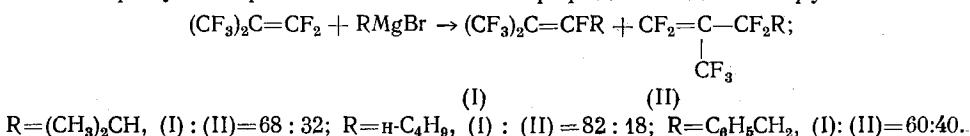
В случае атаки фторолефина незаряженным нуклеофилом B' , обладающим неподеленной парой электронов, образуется диполярная частица $\text{C}=\text{CF}_2-\overset{+}{B}'$, способная стабилизироваться не только двумя указанными путями, но и третьим, приводящим к образованию продуктов циклоприсоединения. Исследования последних лет позволяют внести некоторые уточнения в эту общую схему. Замещение во фторолефинах, первоначально исследованное на примере нуклеофилов, образующих в итоге реакции заместитель, обладающий неподеленной парой электронов (HNR_2 , RO^-)*, может быть в некоторой степени направлено и в аллильное положение, если в результате замещения вводится электро-

ноакцепторный заместитель⁸³:

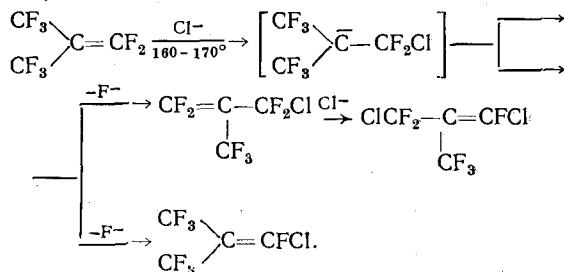


Однако мета-карборановый аналог, обладающий меньшим *I*-эффектом, образует исключительно винильный изомер⁸⁴.

Взаимодействие октафтозибутилена с реактивами Гриньяра также приводит к частичному образованию аллильных изомеров. Соотношение продуктов реакции зависит от природы вводимой группы⁸⁵:



Реакция октафторизобутилена с хлорид-ионом, происходящая в присутствии хлорокиси фосфора, связывающей F^- , приводит к смеси соединений, в составе которой находятся продукты как винильного, так и аллильного замещения⁸⁶:

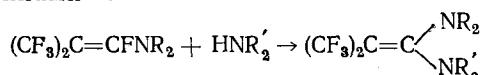


Фторолефины, содержащие кратную связь не на конце цепи, ранее считались малоактивными. Однако, как показано недавно, под действием атакующего нуклеофильного реагента возможна их обратимая изомеризация в олефины с концевой $C=C$ -связью. Благодаря этому удалось вовлечь в реакцию с аминами димеры гексафторпропилена, представляющие собой смесь $(CF_3)_2CFCF=CFCF_3$ и $(CF_3)_2C=CFCF_2CF_3$ ²⁵. В результате реакции образуются $R_2NCF=CFCF_2CF_3$, что может

свидетельствовать о предварительной изомеризации димеров в $\text{CF}_2=\overset{\overset{\text{C}}{\mid}}{\text{C}}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3^{87}$. Этот результат открывает возможности широкого

применения в синтезе весьма доступных олигомеров фторолефинов.

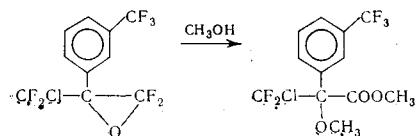
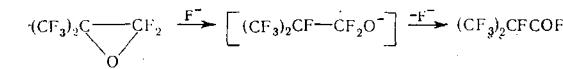
Диалкиламиногептадиенолы также способны реагировать со вторичными аминами⁸⁸:



Реакция происходит легко, если R или $R' = \text{CH}_3$. В том случае, если оба заместителя представляют собой остаток пиперидина, она идет медленно, а при $R = R' = \text{C}_2\text{H}_5$ осуществить селективное замещение не уда-

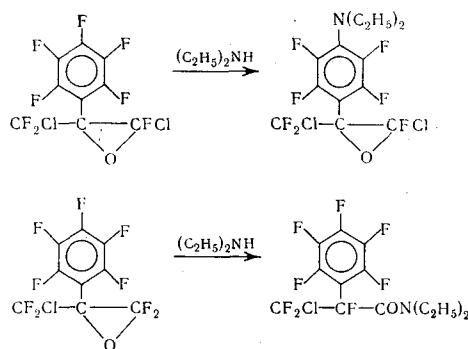
ется вообще. Очевидно, решающую роль в данном случае играют стерические затруднения.

Важную роль играют пространственные затруднения в реакциях окисей фторолефинов с нуклеофильными реагентами. При отсутствии затруднений атака бывает направлена на центральный атом углерода^{89, 90}:

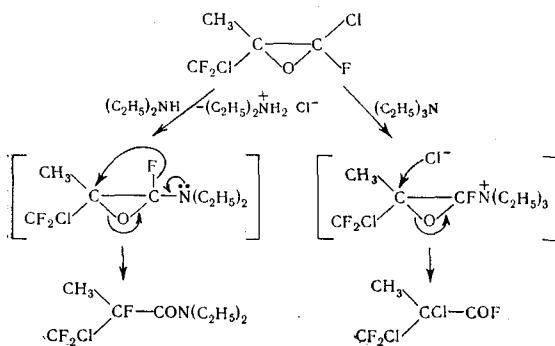


Последняя реакция происходит довольно легко при наличии CF_3 -группы в мета- или пара-положении, но не идет, если она занимает орто-положение⁹⁰.

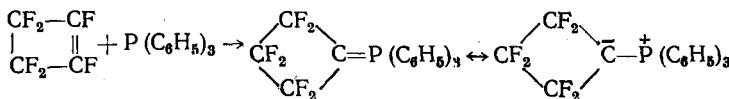
Орто-атомы фтора пентафторфенильной группы, очевидно, также способны экранировать центральный атом углерода в достаточной степени для того, чтобы атака нуклеофильного реагента направлялась на другой центр⁹⁰:



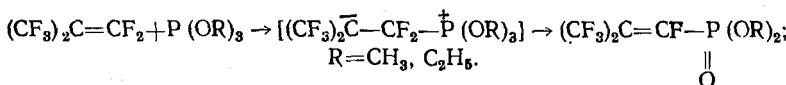
В последнем случае реакция сопровождается перегруппировкой, имеющей общий характер. С ее помощью можно синтезировать производные разнообразных фторкарбоновых кислот. Очевидно, движущей ее силой является именно малый объем ионов галогена, образующихся на первой стадии реакции с объемистыми нуклеофилами, которые вынужденно атакуют концевой атом углерода⁹⁰:



В соответствии со схемой (2), первичными продуктами реакций фторолефинов с незаряженными нуклеофильными агентами являются диполярные частицы. В некоторых случаях эти продукты удается выделить⁹¹:

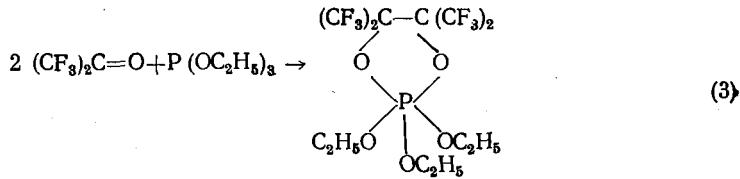


При реакции между октафторизобутиленом и триалкилфосфитами (в которой бетаин является промежуточным продуктом), получены эфиры гептафторизобутенилфосфоновой кислоты⁹²:

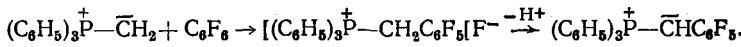


В аналогичном процессе с участием алкилгептафторизобутениловых эфиров данная реакция реализуется параллельно с алкилированием триалкилфосфита согласно схеме (1)⁹³. Вероятно, и в этом случае оказывается влияние пространственных затруднений, препятствующих атаке атома углерода группы $=\text{CF}_2$.

Своеобразно происходит реакция триэтилфосфита с гексафторацетоном. В результате присоединения двух молекул кетона образуется циклический фосфоран, в котором имеется связь между двумя атомами углерода, ранее входившими в состав карбонильных групп — т. е. происходит «пинаконизация» гексафторацетона⁹⁴:

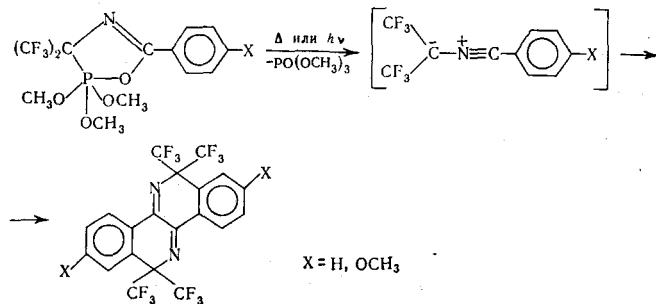


Весьма перспективным представляется изучение взаимодействия реагентов Виттига с ненасыщенными фторорганическими соединениями, начатое на примере гексафторбензола⁹⁵:

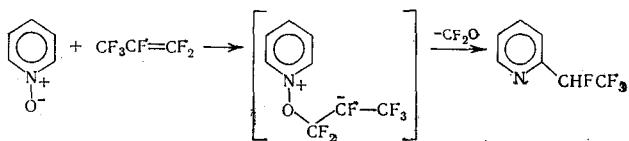


В результате реакции образуется новый илид, также способный к типичным реакциям этого типа соединений.

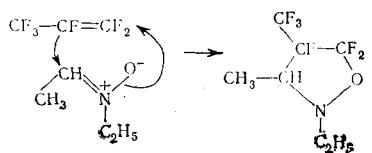
Азотсодержащие илиды обычно выделить не удается. Продукты же их превращений зачастую весьма интересны⁹⁶:



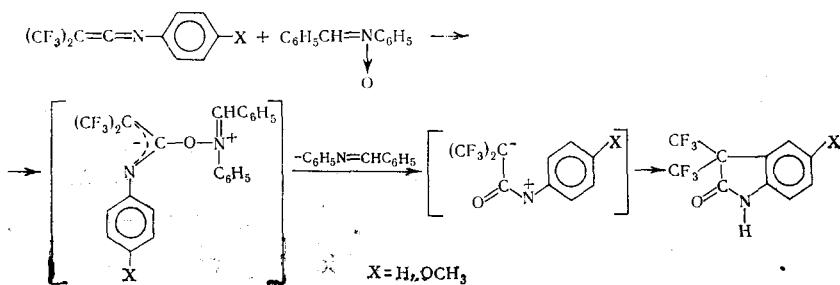
Реакция N-окиси пиридина (и его гомологов) с гексафторпропиленом позволяет в мягких условиях ввести полифторалкильную группу в α -положение пиридинового кольца⁹⁷:



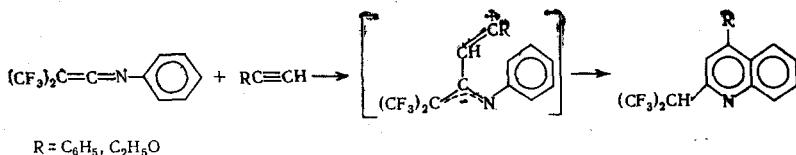
Нитроны также легко реагируют с гексафторпропиленом, однако элиминирования COF_2 при этом не происходит⁹⁸:



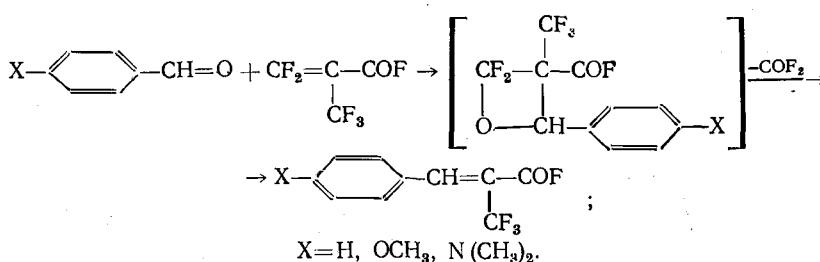
Неожиданным образом реагирует с N-арил-бис-трифторометилкетени-иминами α ,N-дифенилнитрон, выступающий в данном случае как донор кислорода⁹⁹:



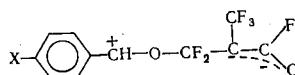
Реакция кетенимина с ацетиленами, возможно, также включает стадию образования диполярного иона, стабилизирующегося путем циклизации¹⁰⁰:



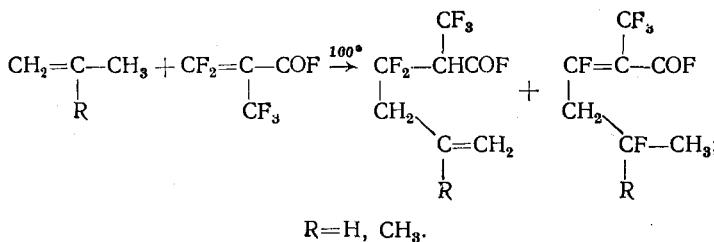
Иной путь стабилизации диполярного иона, уже встречавшийся ранее — элиминирование карбонилфторида — реализуется в процессе взаимодействия ароматических альдегидов с фторангидридом пентафторометакриловой кислоты. Промежуточно образующиеся оксетаны неустойчивы¹⁰¹:



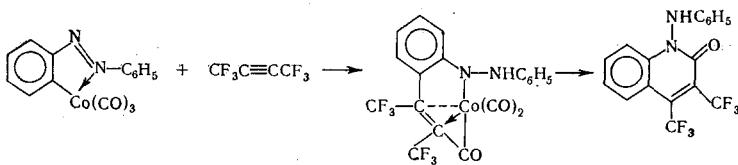
Чрезвычайная легкость, с которой происходит эта реакция, формально сходная с реакцией Виттига, не удивляет, если учесть, что в промежуточном диполярном ионе оба заряда сильно делокализованы, так как он представляет собой сочетание бензильного катиона с мезомерным анионом:



Связь $C=C$ во фторангидриде пентафторметакриловой кислоты настолько электрофильтра, что с ней взаимодействуют олефины¹⁰¹ (т. е. по электрофильтрации она приближается к связи $C=O$ фторированных кетонов — см. обзор¹):



Примером, иллюстрирующим чрезвычайную перспективность применения комплексов переходных металлов для синтеза фторорганических соединений, является внедрение гексафторбутина-2 в кобальтовый комплекс азобензола, сопровождаемое карбонилированием¹⁰²:

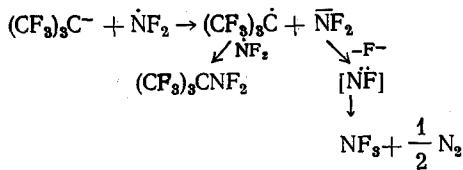


Промежуточный комплекс выделен; его строение подтверждено рентгеноструктурным анализом.

4. Новые представления о механизме анионоидных процессов

Реакции с участием фторкарбанионов не всегда удается объяснить в рамках чисто ионных представлений. Например, взаимодействие октафторизобутилена с тетрафторгидразином с образованием $(CF_3)_3CNF_2$ катализируется KF. Поскольку N_2F_4 при нагревании распадается с образованием радикалов NF_2 , решающей стадией процесса является, по-

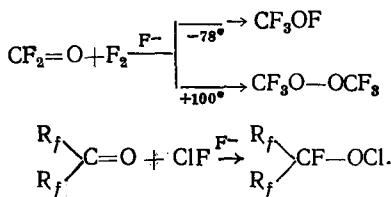
видимому, окисление карбаниона $(CF_3)_3C^-$ этим радикалом¹⁰³:



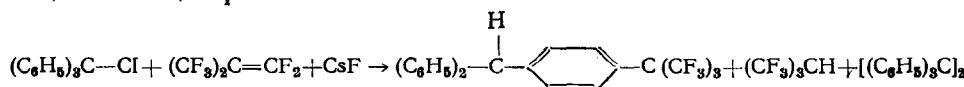
Столь же вероятна окислительная природа «ионного» бромирования полифторалканов¹⁰⁴:



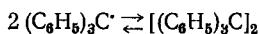
и реакции «перфторалкоголятов» с галогенами или межгалогенными соединениями^{105, 106}:



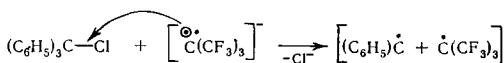
Прямое подтверждение способности фторкарбаниона выступать в мягких условиях в роли донора электрона получено при исследовании методом ЭПР хода своеобразной реакции между нонафттор-*трет*-бутильным анионом и трифенилхлорметаном, происходящей с переносом реакционного центра¹⁰⁷:



В начале реакции концентрация трифенилметильного радикала сильно возрастает, лишь постепенно снижаясь до уровня, соответствующего равновесию

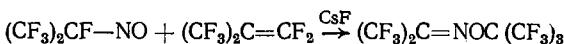


Таким образом, основной продукт реакции получается в результате внутриклеточной рекомбинации радикальной пары, образующейся после переноса электрона:

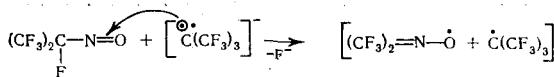


Побочные же продукты образуются в результате выхода радикалов из «клетки».

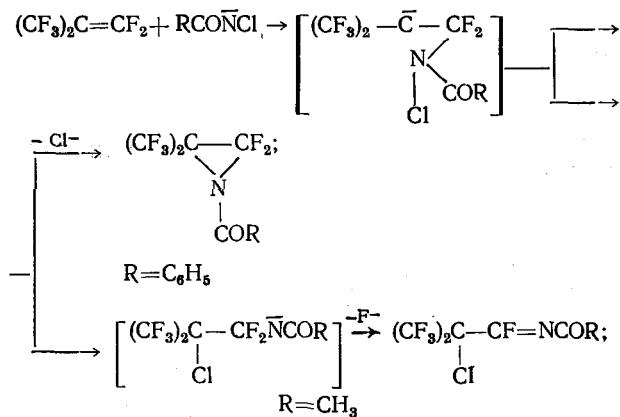
С переносом реакционного центра происходит еще одна интересная реакция карбанионов — взаимодействие их с нитрозосоединениями¹⁰⁸:



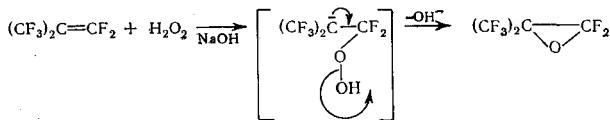
Поскольку известно, что в апротонной среде фторалкилнитрозосоединения функционируют как одноэлектронные окислители (полярография в диметилформамиде¹⁰⁹), можно предполагать, что и эта реакция включает стадию переноса электрона (иначе трудно объяснить атаку карбаниона на атом кислорода, а не на атом азота):



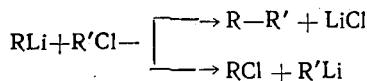
Реакция между октафторизобутиленом и анионами N-хлорамидов может происходить по двум направлениям, в зависимости от природы ацильного остатка¹¹⁰:



Первое из них, будучи примером фиксации промежуточной частицы перегруппировок Гофмана и Лосселя, по существу родственно известной реакции щелочного эпоксидирования фторолефинов¹¹¹ (см. обзор¹¹²):

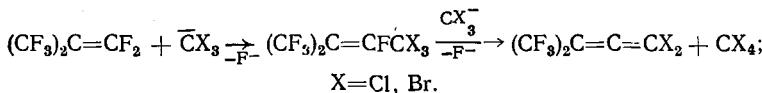


Два направления реакции с N-хлорамидами находятся в тех же взаимоотношениях, что и реакция Вюрца и металл-галогенидный обмен:



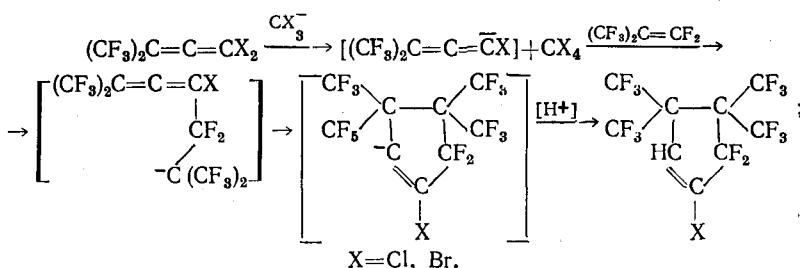
Ключевой стадией обеих является одноэлектронный перенос¹¹³.

Стадии одноэлектронного переноса, очевидно, включают также многоступенчатые превращения, происходящие при добавлении галоформов к раствору нонафтот-*трет*-бутильного аниона. Первоначальным актом является генерация тригалогенметильного аниона за счет большей по сравнению с $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$ кислотности CX_3H ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Образующийся анион замещает винильный атом фтора в октафторизобутилене:

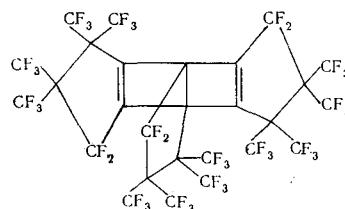


После этого происходит немедленное дегалогенирование образовавшегося олефина — очевидно, под действием тригалогенметильного аниона, выступающего, таким образом, в роли донора электрона. В результате образуется тетрагалогенметан и весьма электрофильный аллен, который удается зафиксировать в виде аддукта с фураном. В отсутствии

вие фурана аллен реагирует с октафторизобутиленом по вероятной схеме:



Таким образом, происходит своеобразная «пинаконизация» октафторизобутилена (ср. реакция (3)). При $\text{X}=\text{Br}$ образующийся циклопентен является конечным продуктом. Если же $\text{X}=\text{Cl}$, реакция идет дальше, и через стадию отщепления HCl образуется тример:

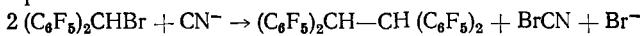


Образование подобных конечных продуктов трудно было предсказать на основе строения исходных реагентов ¹¹⁴.

Реакция *бис*-трифторметилтиокетена с *N,N*-диметиланилином сопровождается образованием красных промежуточных продуктов, конечный же ее продукт $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2\text{SCH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ¹¹⁵. Можно предполагать, что и

в данном случае имеет место перенос электрона, поскольку продукты замещения CH_3 -группы *N,N*-диметиланилина обычно образуются именно в результате одноэлектронного окисления этого амина, легко образующего катион-радикал ¹¹⁶. Примечательно, что другие основания (спирты, меркаптаны, вторичные амины) *бис*-трифторметилтиокетен присоединяет не по $\text{C}=\text{S}$, а по $\text{C}=\text{C}$ -связи, т. е. выступает в качестве обычного ацилирующего агента ¹¹⁵.

Еще один пример «нуклеофильной» реакции, результат которой трудно полностью объяснить на основе чисто ионных представлений — сдвоивание декафторбензогидрилбромида при действии цианид-иона или трифенилфосфина ¹¹⁷:



Продукт этой реакции, вероятно, образуется в результате рекомбинации декафторбензогидрильных радикалов.

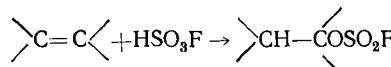
Аналогичный процесс является побочным при замещении пентафторбензилхлорида бутиллитием; одноэлектронная природа реакции надежно доказана физическими методами ¹¹⁸.

II. КАТИОНОИДНЫЕ РЕАКЦИИ

Вследствие наличия во фторорганических соединениях электроноакцепторных заместителей, электрофильные реакции с их участием затруднены по сравнению с реакциями нефторированных аналогов. По

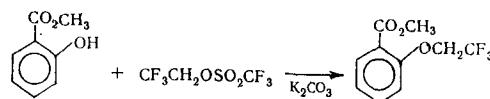
этой причине для успешного осуществления таких реакций обычно требуются либо жесткие условия, либо применение в качестве реакционной среды весьма сильных кислот (см. обзор ¹¹⁹). С другой стороны, устойчивость фторорганических соединений и к жестким воздействиям, и к сильным кислотам, осмоляющим такие, например, соединения, как нефторированные олефины, делает электрофильные процессы весьма ценными с синтетической точки зрения.

Простейшим процессом, происходящим в среде сильных протонных кислот, является образование карбониевых ионов вследствие протонирования органических молекул. Взаимодействие фторолефинов с фторсульфоновой кислотой оказалось удобным методом синтеза алкилфторсульфатов:



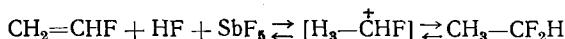
Фторэтилены вступают в реакцию в весьма мягких условиях ¹²⁰, тетрафторэтилен и гексафторпропилен — в жестких, причем продукты реакции в их случае образуются с низким выходом. α -Хлорперфторалкилсульфонаты легко получаются в результате присоединения к фторолефинам ClOSO_2F ¹²¹.

Алкилфторсульфонаты — сильнейшие алкилирующие агенты для О- и N-оснований ¹²². Столь же высока активность и фторалкилтрифортрансульфонатов ¹²³:



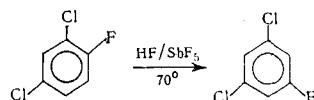
Примечательны перспективы, открываемые ранее неизвестной способностью фторсульфонатов (кроме метил- и этилфторсульфоната) служить агентами С-алкилирования ароматических систем ¹²⁰.

При действии на фторэтилены смеси $\text{HF}-\text{SbF}_5$ происходит гидрофторирование. Эта реакция обратима: промежуточно образующиеся карбониевые ионы можно генерировать и из конечных продуктов ¹²⁴:



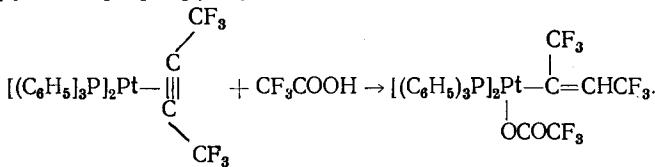
Тетрафторэтилен в реакцию не вступает. Это отличает его от этиленов общей формулы $\text{CF}_2=\text{CFX}$, где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Бензолониевые ионы, образующиеся при протонировании фторбензолов, способны вступать в перегруппировки, связанные с миграцией как протона ¹²⁵, так и фтора ¹²⁶:

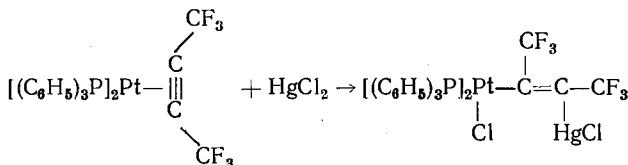


Чрезвычайно перспективным представляется свойство фторсодержащих ненасыщенных соединений, координированных с переходными металлами, протонироваться гораздо легче, чем в свободном состоянии. Так, гексафторбутин-2, входящий в состав платинового комплекса, лег-

ко протонируется трифторуксусной кислотой¹²⁷:

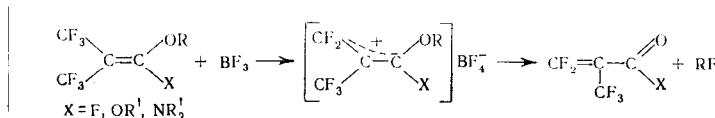


Очевидно, круг электрофильных реакций такого рода может быть значительно расширен. До сих пор описано лишь меркурирование этого же комплекса супеломой — весьма мягким меркурирующим агентом¹²⁷:



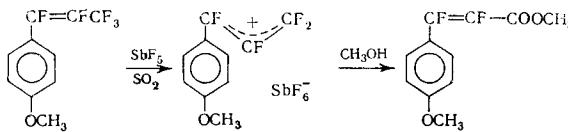
Для сравнения необходимо отметить, что меркурирование перфторированных олефинов происходит лишь при нагревании их с гораздо более активной HgF_2 в среде HF или AsF_3 (см. обзор¹¹⁹), а фторолефены, содержащие при связи $C=C$ атом водорода или алcoxи-группу, меркурируются $Hg(NO_3)_2$ ¹²⁸.

Карбониевые ионы генерируются также при действии на фторорганические соединения сильных кислот Льюиса. Как оказалось, достаточной для этого подвижностью обладают атомы фтора, входящие в состав CF_3 -группы алcoxиполифторизобутиленов¹²⁹:



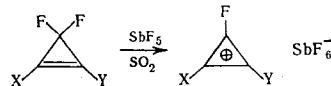
В случае аминоацеталей *бис*-трифторметилкетена ($X=NR_2'$) удается выделить промежуточные солеобразные продукты, содержащие мезомерно стабилизированный катион. Конечным итогом реакции является образование производных пентафторметакриловой кислоты и фтористого алкила.

4-Пентафторпропениланизол при действии SbF_5 также образует стабильный катион¹³⁰:



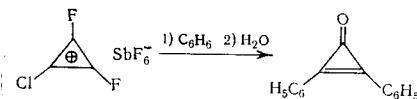
При действии на него метанола образуется эфир *n*-метокси-дифторкарбоновой кислоты.

Соли, содержащие фторциклогептенильные катионы, разлагаются лишь около 80° ¹³¹:

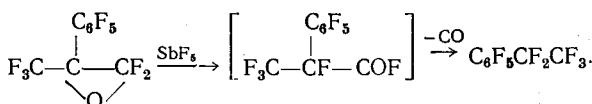


$X, Y=F, Cl$.

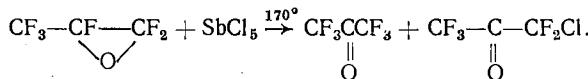
Они способны алкилировать бензол:



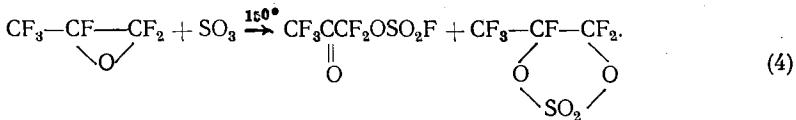
Благодаря способности ацилиевых катионов, генерируемых из фторангидридов карбоновых кислот, элиминировать CO на основе кислот возможен синтез фторалканов¹³². Аналогичным образом реагируют α -окиси, способные превращаться при действии SbF₅ во фторангидриды⁹⁰:



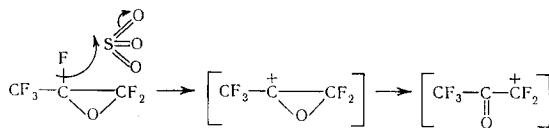
В ином направлении происходят катализируемые кислотами Льюиса превращения окиси гексафторпропилена: пятихлористая сурьма превращает ее в смесь гексафтор- и пентафторхлорацетонов¹³³:



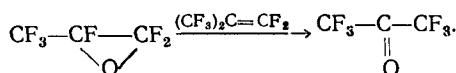
Действие SO₃ приводит к образованию двух основных продуктов¹³³:



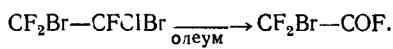
Привлекательным объяснением таких результатов является предположение способности кислот Льюиса не только атаковать окись по атому кислорода (в результате чего образуется второй продукт реакции (4)), но и координироваться с атомом фтора группы CF:



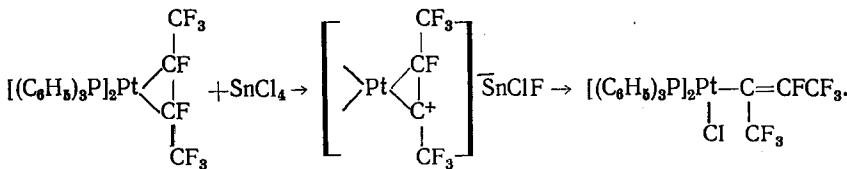
Перегруппировка карбониевого иона с последующей атакой анионом CF₂-группы может привести к замещенным пентафторацетонам. Справедливость такого предположения подтверждает тот факт, что при взаимодействии окиси гексафторпропилена с SO₃ в присутствии NaCl выделено некоторое количество пентафторхлорацетона. Кроме того, окись способна к неожиданной перегруппировке в присутствии весьма мягкой, но обладающей высоким сродством к иону фтора, кислоты — октафторизобутилена¹³³:



На способности SO₃ координироваться с ковалентно связанным галогеном основано катализируемое олеумом превращение фторгалогеналканов в галогенангидриды кислот¹³⁴:

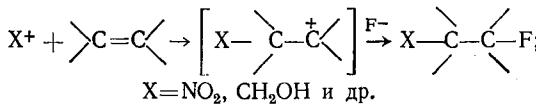


Стадию образования катионов, вероятно, включает и реакция хлорного олова с платиновыми комплексами фторолефинов¹³⁵:



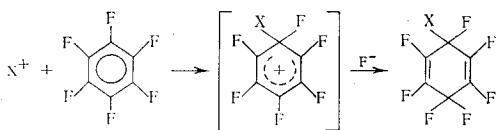
В случае комплекса гексафторпропилена реакция сопровождается обменом винильного атома фтора на хлор, вследствие чего конечным продуктом реакции оказывается $[(C_6H_5)_3P]^2Pt-CCl=CFCF_3$.

Карбониевые ионы генерируются при атаке фторолефина катионоидными частицами. Если в среде содержатся ионы фтора, способные рекомбинировать с этими ионами, происходят процессы сопряженного электрофильного присоединения к фторолефинам:

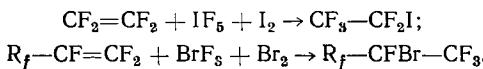


Детальный обзор этих процессов с использованием безводного HF в качестве растворителя — источника F^- сделан в работе¹³⁶.

К аналогичным реакциям способны и фторароматические соединения¹³⁷:

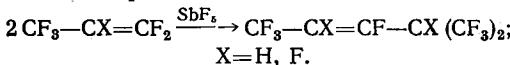


В последние годы развивались исследования подобных процессов в среде других сильных кислот. Так, сопряженное фторгалогенирование фторолефинов легко происходит в среде IF_5 ¹³⁸ или BrF_3 ¹³⁹:



Следует отметить, что в последнюю реакцию вступают даже димеры гексафторпропилена, которые не удается вовлечь ни в одну другую реакцию электрофильного присоединения. Родственной этим процессам является реакция присоединения фторхлоралканов к фторолефинам, катализируемая $AlCl_3$ (см. обзоры^{119, 140}).

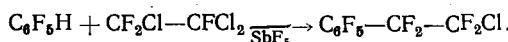
Особенно интересны результаты, полученные при использовании в качестве реакционной среды пятифтористой сурьмы. Как уже указывалось в обзоре¹, при ее действии на фторэтилены легко происходит фторирование краткой связи. Полифторпропилены неожиданно вступают в реакцию электрофильной димеризации¹⁴¹:



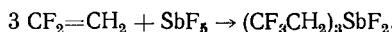
Если же гексафторпропилен реагирует с SbF_5 в присутствии пентафторбензола, образуется декафтор- β -метилстирол¹⁴²:



Алкилирование пентафторбензола происходит и при действии 1,1,2-трифтортрихлорэтана в среде SbF_5 . Реакция сопровождается частичной заменой хлора на фтор, так что основным ее продуктом является β -хлорнафторэтилбензол, из которого легко получается октафторстирол¹⁴³:

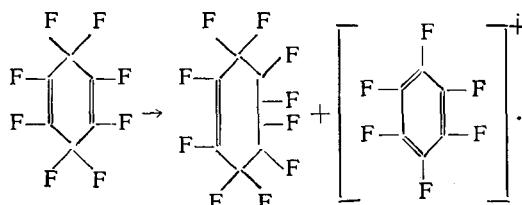


При взаимодействии с SbF_5 фтористого винилидена удалось выделить продукт присоединения¹⁴⁴:



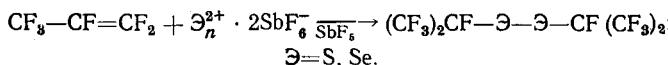
Однозначно объяснить поведение фторолефинов в среде SbF_5 пока трудно: возможно, фторирование кратной связи включает стадию образования фторалкильных производных пятивалентной сурьмы, с последующим элиминированием SbF_3 . Можно допустить, что димеризация фторпропиленов также включает стадию образования сурьмяноорганических соединений. Однако, аналогичная димеризация 3,3,3-трифторпропена происходит при действии не SbF_5 , а фторсульфоновой кислоты. Авторы¹⁴⁵ предполагают промежуточное образование в этой реакции дифтораллильного катиона с последующей перегруппировкой, приводящей к конечному димеру.

Димеризацию гексафторпропилены или его реакцию с C_6F_5H можно, однако, удовлетворительно описать, допустив промежуточное образование винильного катиона $CF_3CF=CF^+$. Кроме того, нельзя не учитывать окислительные свойства SbF_5 . Так, гексафторбензол образует в ее среде устойчивый катион-радикал¹⁴⁶. Этот же катион-радикал зафиксирован и при действии SbF_5 на октафтор-1,4-циклогексадиен, приводящем также к образованию декафторциклогексена — продукта диспропорционирования¹⁴⁷:

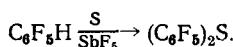


В принципе нельзя исключить участия процессов одноэлектронного переноса и в перечисленных реакциях фторолефинов, исследование которых продолжается.

Окислительные свойства SbF_5 играют решающую роль в недавно разработанном методе получения фторорганических производных элементов VI группы (сера, селен, теллур). Метод основан на способности этих элементов к образованию в среде SbF_5 дикатионов \mathcal{E}_n^{2+} ($n=4, 8, 16$)¹⁴⁸. При действии этих растворов на фторолефины образуются дисульфиды или диселениды^{149, 150}:



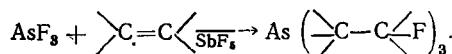
При взаимодействии серы в SbF_5 с пентафторбензолом происходит замещение¹⁵¹:



Сходные результаты получены при использовании вместо раствора ин-

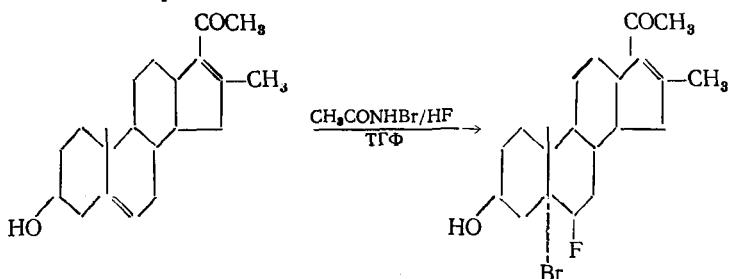
дивидуальных солей $S_8(AsF_6)_2$ ¹⁵², $Se_8(AsF_6)_2$ ¹⁵³ и $Te_4(AsF_6)_2$ ¹⁵⁴. Продуктами реакции с тетрафторэтиленом являются соответствующие элементоорганические соединения. Побочно образуется гексафторэтан.

Пятифтористая сурьма в катализических количествах эффективно способствует присоединению к фторолефинам трехфтористого мышьяка¹⁵⁵:



Столь же легко, как SbF_5 , реагирует с фторолефинами SO_3 . При этом образуются β -сультоны, обзор химии которых приведен в¹⁵⁶.

Наряду с исследованием новых синтетических возможностей, открываемых применением высокоактивных реагентов, важное значение имеет разработка мягких методов синтеза, пригодных, например, для физиологически активных веществ. Так, применение в качестве среды для сопряженного фторбромирования HF , разбавленного тетрагидрофураном, позволяет вовлечь в реакцию лишь одну — более активную — двойную связь 16-метилпрегнадиена¹⁵⁷:



Существенным усовершенствованием, позволяющим осуществлять реакции сопряженного присоединения применительно к объектам, неустойчивым к действию безводного HF , является использование в качестве среды HF в пиридине¹⁵⁸. Мягким вариантом фторгалогенирования является также действием на ненасыщенные соединения иода или брома в присутствии AgF ¹⁵⁹.

Присоединение $(CF_3)_2N-X$ ($X=Cl, Br, I$)¹⁶⁰ или SF_5Br ¹⁶¹ к фторолефинам, происходящее с ориентацией, соответствующей электрофильному присоединению, тем не менее, вероятно, следует отнести к числу радикальных процессов, ориентация которых связана с сильной электрофильтностью атакующих радикалов (см. 1). Стереоспецифичность присоединения $(CF_3)_2N-X$ ($X=Cl, Br$) к *цис* и *транс*-бутенам (*транс*-присоединение¹⁶²) не является исчерпывающим доказательством ионной природы процесса, так как присоединение фторалкилиодидов к циклопентену в условиях радикальной реакции также приводит исключительно к *транс*-аддукту¹⁶³.

III. РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

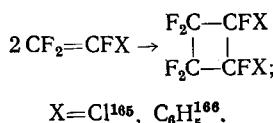
В данной главе рассматриваются как свободно-радикальные процессы, так и реакции, которым можно приписать скрыто-радикальный характер. В связи с тем, что к числу последних зачастую принадлежат и реакции, которые ранее трактовались как чисто «ионные», отнесение процесса к разряду «ионных» или «радикальных» во многих случаях оказывается лишь данью традиционной классификации.

Радикальные реакции в ряду фторорганических соединений зачастую отличаются высокой избирательностью, что делает их ценными в

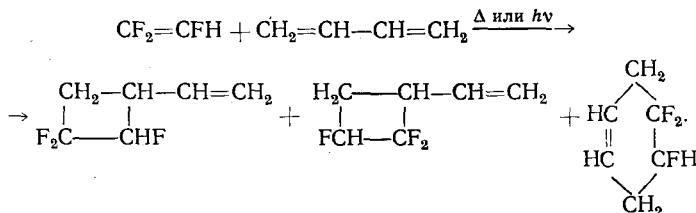
синтетическом отношении. Так, с помощью радикального процесса удалось «оживить» фторалканы, содержащие группу $-\text{CF}_3\text{H}$, которые считались инертными к любым воздействиям в мягких условиях¹⁶⁴:



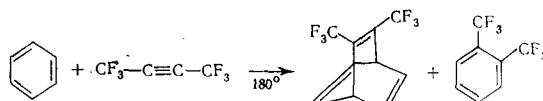
К числу радикальных реакций ненасыщенных фторорганических соединений, имеющих препаративное значение, относятся процессы циклоприсоединения. Циклодимеризация фторолефинов, легко происходящая при их нагревании, происходит весьма специфично: две молекулы несимметрично замещенного олефина всегда соединяются «голова к голове»:



Ориентация циклоприсоединения свидетельствует о его «несогласованности» — т. е. о наличии в ходе реакции стадии образования бирадикалов, причем предпочтительным является образование бирадикалов типа $\text{X}\dot{\text{C}}\text{FCF}_2\text{CF}_2\text{CFX}$, в которых выше степень делокализации электронов^{165, 167}. Несогласованным является также присоединение тетрафторэтилена к этилену, а также *цис*- и *транс*-бутенам¹⁶⁸. В случае присоединения трифторэтилена к 1,3-диенам, однако, обнаруживаются признаки конкуренции между двумя механизмами процесса — несогласованным, приводящим к «2+2»-присоединению, и согласованным, результатом которого является «2+4»-присоединение^{169, 170}.

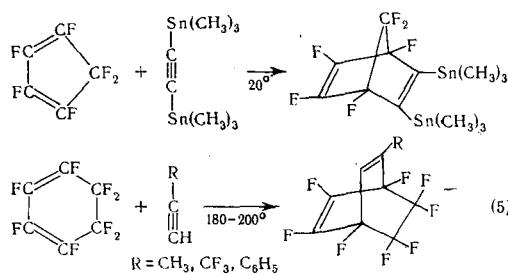


Гексафторбутин-2, обладающий весьма электрофильной тройной связью, реагирует как диенофил даже с ароматическими углеводородами¹⁷¹:



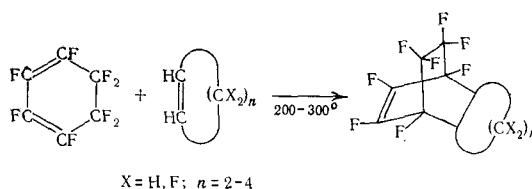
При более высокой температуре бициклические аддукты выделить не удается, а основными продуктами реакции становятся полифторалкилbenзолы. Процесс, таким образом, сводится к замещению ацетилена гексафторбутином-2. При УФ-облучении тех же исходных веществ в газовой фазе основным продуктом реакции является 1,2-бис trifторометилциклооктатетраен¹⁷¹.

Сполна фторированные циклические 1,3-диены также способны вступать в диеновый синтез^{172, 173}:

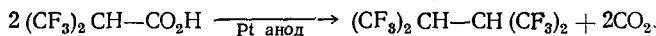


Пиролиз продуктов реакции (5) приводит к элиминированию C_2F_4 и образованию замещенных 1,2,3,4-тетрафторбензолов¹⁷³.

Октафторциклогексадиен присоединяется и к циклоолеинам¹⁷⁴:

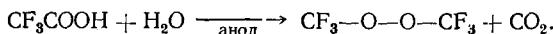
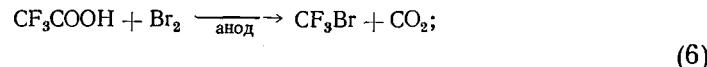


Препаративный интерес представляют реакции с использованием фторалкильных радикалов, генерируемых электрохимическими методами, поскольку при этом в качестве исходных соединений можно применять доступные карбоновые кислоты. Простейшим процессом, происходящим при электролизе кислот, является реакция Кольбе, например¹⁷⁵:



Образующийся продукт представляет собой удобное исходное соединение для синтеза декафтор-2,3-диметилбутадиена.

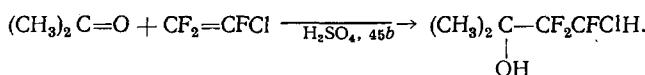
В присутствии агентов, способных реагировать с радикалом, синтез Кольбе подавляется, что открывает ряд интересных возможностей^{176, 177}:



Следует отметить, что при определенном режиме электролиза неожиданный продукт реакции (6) — перекись — получается с выходом до 80%. Причиной ее образования является то, что потенциал окисления воды несколько ниже, чем трифторуксусной кислоты. Гексафторэтан — «нормальный» продукт реакции — обращается (наряду с гексафтордиметиловым эфиром) в примесь¹⁷⁷.

Интересны возможности, открываемые «смешанным» вариантом реакции Кольбе. Так, в результате совместного электролиза пропионовой и трифторуксусной кислот получен 3,3,3-трифторпропен с выходом 23% (в смеси с другими продуктами). Авторы¹⁷⁸ предполагают, что причиной образования ненасыщенного продукта является предварительное дегидрирование пропионовой кислоты, приводящее в итоге к этилену, который и реагирует с радикалом CF_3 .

Интересна также конденсация ацетона с трифторхлорэтиленом, представляющая собой катодный процесс¹⁷⁹:



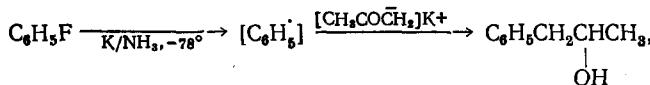
Очевидно, частицей, атакующей молекулу C_2F_5Cl , является довольно устойчивый радикал $(CH_3)_2COH$, образующийся в результате протонирования кетила ацетона.

Электровосстановление CF_3 -группы, связанной с ароматическим ядром, не удается остановить на стадии образования CHF_2 или CH_3F -групп, если в мета- или пара-положении расположена карбометоксигруппа. При этом реализуются два различных механизма — одноэлектронный обратимый для мета- и двухэлектронный необратимый для пара-изомера (циклическая вольтамперометрия¹⁸⁰).

Восстановление атомов фтора, связанных с бензольным ядром, облегчается по мере их накопления. Каждый атом фтора в пентафторбензоле восстанавливается в одноэлектронном обратимом процессе по схеме¹⁸¹:

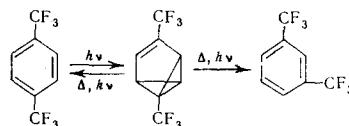


Первым продуктом восстановления пентафторбензола является 1,3,4,5-тетрафторбензол — т. е. атом водорода вводится в мета-положение к уже имеющемуся, и ориентация замещения аналогична той, что наблюдается в нуклеофильных реакциях¹⁸¹. Восстановление фторбензола происходит с большим трудом, однако калий в жидким аммиаке вызывает его реакцию с ацетонатом калия¹⁸²:

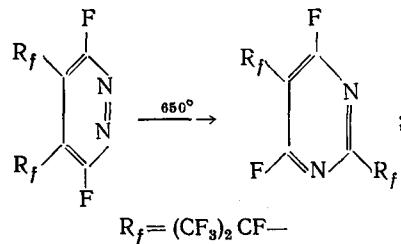


а с помощью специально приготовленного высокоактивного магния из фторбензола можно приготовить (правда, с низким выходом) даже реагент Гриньера¹⁸³.

Как уже упоминалось¹, при УФ-облучении фторароматических соединений легко образуются их валентные изомеры. При наличии в ароматическом кольце фторалкильных групп облучение вызывает перегруппировки, включающие стадию образования бензваленов¹⁸⁴:

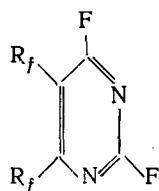


Реакция отличается низким квантовым выходом. Сходные перегруппировки происходят и в ряду гетероциклов при высоких температурах¹⁸⁵:

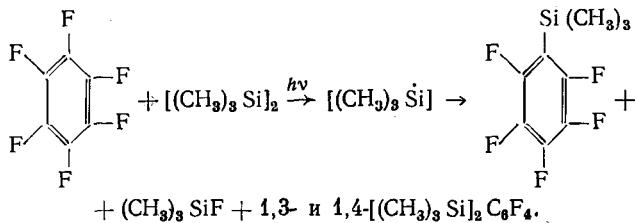


При $R_f = C_2F_5$ перемещения фторалкильной группы не происходит, и

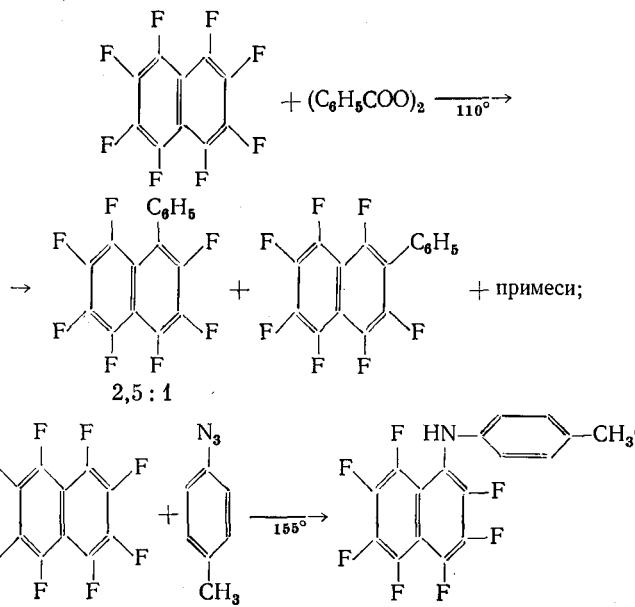
образуется



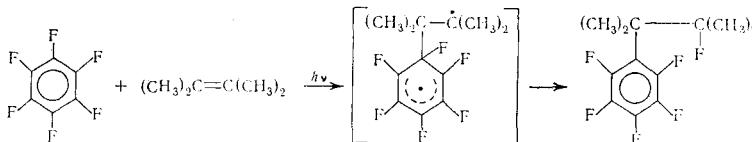
Новый тип фотохимических реакций фторароматических соединений — замещение или присоединение с участием связей $C—F$, например¹⁸⁶:



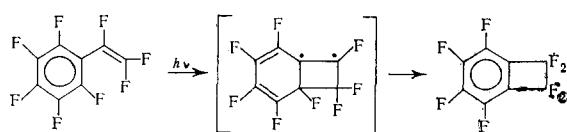
Аналогичные реакции происходят и при термической генерации радикальных частиц^{187, 188}:



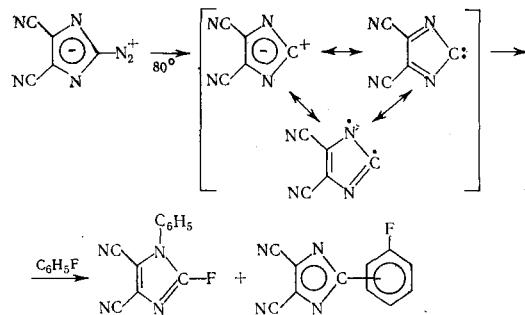
Олефины при УФ-облучении способны «внедряться» в связь $C—F$ ¹⁸⁹:



Внутримолекулярный вариант этой реакции — циклизация полифторстиролов в бензцикlobутены¹⁹⁰:

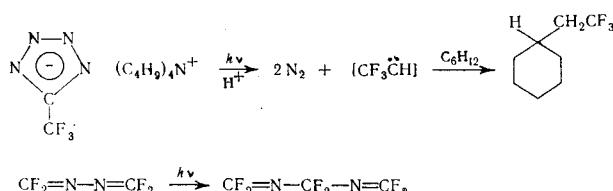


Неожиданным внедрением в связь C—F сопровождается и реакция фторбензола с чрезвычайно интересным карбеном, имеющим брутто-формулу C_5N_4 ¹⁹¹:



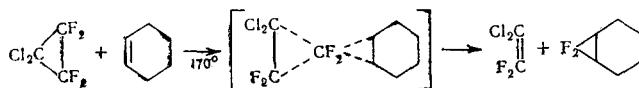
Для исследований в области химии карбенов характерны поиски новых удобных источников этих частиц (см. обзор¹⁹²). Доступными источниками фторсодержащих карбенов являются кремнийорганические ($CHF_2CF_2SiF_3$,¹⁹³) или ртутьноорганические соединения ($CF_3HgOCOCF_3 + NaI$,¹⁹⁴). Некоторые перспективы открывает промотируемое комплексами иридия легкое разложение такого традиционного источника дифторкарбена, как $CF_2ClCOONa$. Единственными выделенными продуктами реакции были соединения иридия — в частности $ClCF_2COOIr$.

$\cdot (CO)[P(C_6H_5)_3]_2$. Исследование ее синтетического применения продолжается¹⁹⁵. Фторсодержащие карбены легко генерируются и с помощью фотохимических реакций^{196, 197}:

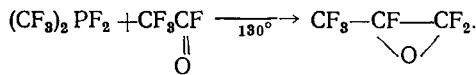


В последнем случае роль ловушки карбена играет сам его источник¹⁹⁷.

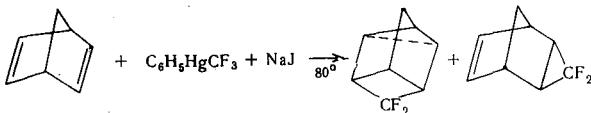
В качестве источника дифторкарбена могут применяться и 1,1-дифторциклические — продукты его присоединения к олефинам. Примечательно, что перенос карбена происходит в более мягких условиях, чем распад циклопропана в отсутствие партнера. Это позволяет предполагать, что перенос происходит без образования кинетически независимого карбена, а представляет собой «нуклеофильное замещение» при группе CF_2 . Реакция происходит с количественным выходом¹⁹⁸:



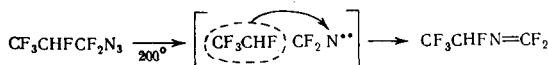
Окись гексафторпропилена — широко применяемого источника CF_2 — можно получить и из трифторацетилфторида, обычного продукта ее распада¹⁹⁶:



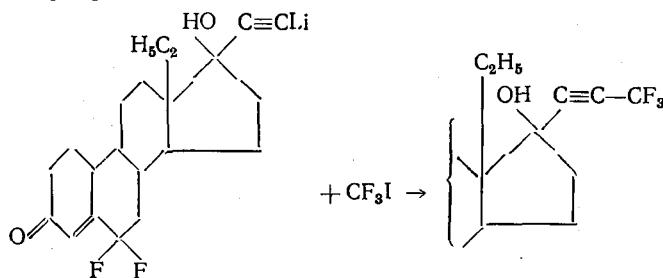
Благодаря низкой электрофильности дифторкарбена удалось присоединить его к норборнадиену необычным образом²⁰⁰:



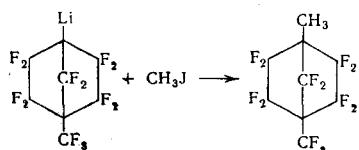
Фторалкилнитрены, образующиеся при термолизе соответствующих азидов, вступают в перегруппировку, аналогичную перегруппировке Курциуса. Этот факт иллюстрирует сходство между группами CF_2 и $\text{C}=\text{O}$ ²⁰¹:



Весьма важными с препаративной точки зрения являются реакции одностадийного введения в органическую молекулу полифторалкильной группы. Некоторые примеры подобных реакций были рассмотрены в предыдущих главах, однако они не носили общего характера. Наиболее простой способ сочетания углеводородного остатка с фторуглеродным — реакция Вюрца — в большинстве случаев не реализуется: при взаимодействии, например, магнийорганических соединений с фторалкилиодидаами происходит лишь металл-галогенидный обмен⁴⁵, обусловленный большой разностью электроотрицательностей фторалкильных и алкильных групп¹¹³. Однако ацетилениды, вероятно, способны замещать иод во фторалкилиодидах²⁰³:



Возможно, причиной такого направления реакции является высокая электроотрицательность углерода в состоянии *sp*-гибридизации, впрочем других примеров такой реакции в литературе не встречается. «Обратный» случай — реакция Вюрца между фторалкильным производным лития и иодистым метилом — видимо, специфичен для вступающей в нее бициклической системы²⁰³:

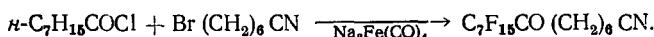


Своеобразный метод введения фторалкильной группы в ферроцен описан в патенте²⁰⁴:



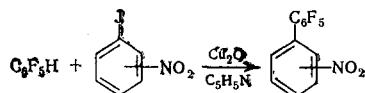
Поскольку для других ртутьноорганических соединений такая реакция не известна, можно предполагать, что важную роль в данном случае играют восстановительные свойства атома железа, входящего в состав ферроцена. В пользу такого предположения свидетельствует то, что превращениям типа реакции Вюрца ($RMgBr + R'Br$) эффективно способствуют соли переходных металлов (серебра или меди), а также (при R-алкенил) металлическое железо²⁰⁵.

Родственным по природе является недавно описанный синтез фторсодержащих кетонов. Реакцию катализирует карбонилат-анион:

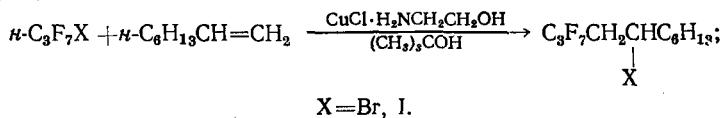


В качестве исходных соединений могут применяться не только ацилхлориды, но и фторалкилбромиды. В этом случае источником CO-группы становится карбонилат²⁰⁶.

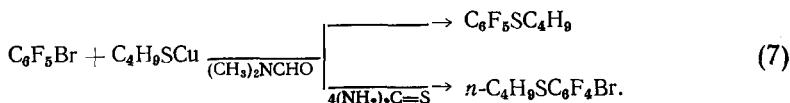
Однако особенно эффективным и широко применяемым катализатором является одновалентная медь. Так, в присутствии закиси меди легко происходит арилирование пентафторбензола²⁰⁷:



Фторалкилгалогениды присоединяются к олефинам в мягких условиях, если катализировать реакцию комплексом $CuCl$ с этиоламином. Реакция происходит с высоким выходом и не сопровождается теломеризацией²⁰⁸:



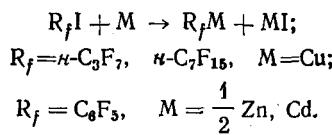
Медь способна оказывать электрофильное действие замещению галогена, отличного от фтора, в C_6F_5X ($X=Br, I$). В отсутствие меди нуклеофильному замещению спиртами, аминами или меркаптанами подвергается только фтор, однако при наличии меди направление реакции полностью меняется. Тиомочевина, связывающая медь, возвращает реакции ее обычное направление²⁰⁹:



При реакции с вторичными аминами в присутствии $CuBr$ наряду с замещением фтора происходит восстановление связи $C-Br$ ²⁰⁹.

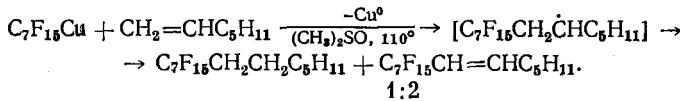
Очевидно, причиной катализитической активности одновалентной меди является ее способность окисляться, передавая электрон связи $C-Br$ или $C-I$. Такую способность, вероятно, сохраняет и медь, входящая в состав довольно устойчивых к нагреванию и гидролизу фторалкильных производных (см. обзор²¹⁰). Эти соединения легко получаются по общему методу синтеза многих металлоорганических соединений — реак-

ции металла с галогенидом. В ряду фторорганических производных реакция применяется для особенно широкого круга элементов²¹¹⁻²¹³:

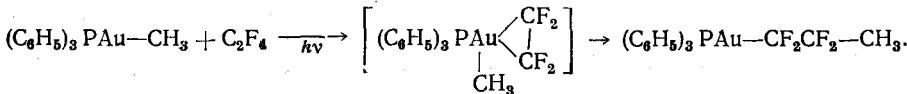


Прочие примеры реакции приведены в обзоре¹.

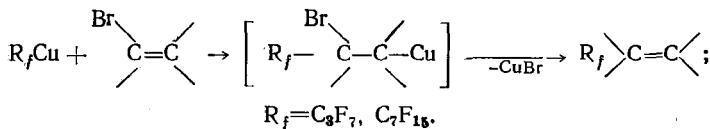
Фторалкильные производные меди способны присоединяться к олефинам, в результате чего образуется смесь алканов и алканов²¹⁴:



Эта реакция, вероятно, включает стадию «цик-внедрения», общую для многих превращений σ -производных переходных металлов. В случае внедрения фторолефина образующиеся новые σ -производные являются достаточно устойчивы для выделения²¹⁵:



Возможно, аналогичную стадию включает и реакция фторалкилирования соединениями меди галогенолефинов²¹⁴:

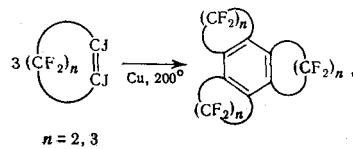


Другое объяснение состоит в том, что медь лишь оказывает электрофильное содействие замещению галогена анионом R_f , аналогично реакции (7)²¹⁶.

Все эти процессы тесно примыкают к классической реакции Ульмана, которую с применением фторалкильных производных меди удается весьма успешно осуществлять в «смешанном» варианте:

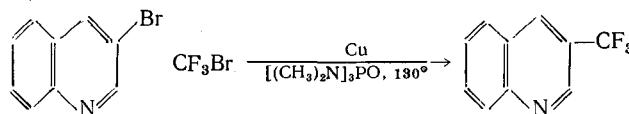


Поскольку RHal добавляется при этом к предварительно приготовленному раствору R_fCu , образование $\text{R}_f\text{--R}_f$ или R--R исключается^{217, 218}. Оригинальный пример синтеза ароматической системы приведен в патенте²¹⁹:



Особенно ценным представляется то, что с помощью реакции Ульмана можно вводить фторалкильную группу в гетероциклические соединения, причем оказалось, что в качестве ее источника можно ис-

пользовать и фторалкилбромиды, которые значительно дешевле иодидов²²⁰:



В более жестких условиях с помощью фторалкильных производных меди можно ввести фторалкильную группу в бензольное кольцо и вместо атома водорода. Реакция, очевидно, носит свободно-радикальный характер²²¹.

ДОПОЛНЕНИЕ

За время подготовки настоящего обзора к печати появился ряд новых публикаций, представляющих существенный интерес. В их числе следует упомянуть двухтомное издание²²², представляющее собой полную сводку работ в области фторорганической химии, опубликованных за период 1969—1972 гг. Вышла также из печати книга «Фторполимеры»²²³, содержащая, наряду с прочими, обширный раздел, посвященный синтезам и свойствам фторсодержащих мономеров. Кроме того, опубликованы обзоры данных о термостабильности²²⁴, а также о бензо- и маслостойкости²²⁵ фторполимеров. Среди прочих новых обзоров следует указать статью²²⁶, посвященную фторсодержащим лекарственным препаратам, сводку данных²²⁷ о применении фторуглеродных эмульсий в качестве заменителей крови, обзор²²⁸ о валентных изомерах поли(фторалкил)-ароматических соединений, а также статью²²⁹, содержащую данные о реакциях силирования некоторых фторорганических соединений. Представляют также интерес работы Либмана²³⁰, содержащие пространную сводку данных о реакциях нуклеофильного замещения, направленных на атом фтора.

Новые данные о влиянии CF₃-группы на связанное с ней бензольное кольцо получены в работе²³¹ с помощью фотоэлектронной спектроскопии. Широкие возможности этого метода исследования в области изучения фторорганических соединений демонстрирует работа²³², в которой с его помощью доказывается строение тримера гексафторциклогубетена, а также²³³, где метод применяется для исследования тонких слоев фторполимеров, полученных фотохимическим путем на подложках.

Опубликован ряд новых исследований, касающихся свойств фтор-иона. Так, предложен новый вариант синтеза фтористых алкилов: действие фтористого цезия на алкилтрифторметилсульфинаты²³⁴. Существенные возможности, по-видимому, открывает предложенный в работе²³⁵ способ повышения активности KF, а также его растворимости в аprotонных растворителях (ацетонитрил, бензол) с помощью макроциклического комплексообразователя (эфира 18-краун-6). Геометрия бифторид-иона исследована в²³⁶. Статья²³⁷ посвящена анодному окислению пара-двузамещенных бензолов в присутствии фтор-иона.

Реакции, связанные с отщеплением от органических молекул фтор-иона, исследованы в статьях^{238, 239}. Первая из них посвящена необычной реакции полифторированных альдегидов с гидразинами, приводящей к образованию алказонов. Во второй работе предложен весьма удобный агент для дегидрофторирования полифторированных углеводородов — комплекс (C₂H₅)₃N·BF₃. С его помощью легко осуществляется синтез производных пентафторметакриловой кислоты²³⁹. Изучены также реакции этих производных с аминами²⁴⁰, изонитрилами²⁴¹ и триалкилфосфитами²⁴². Последняя представляет собой необычный вариант замены винильных атомов фтора на алcoxси-группы. Среди других исследований химии высокоэлектрофильных фторорганических соединений следует отметить работу²⁴³ по синтезу и изучению свойств 6,6-бис(трифторметил)-фульвена. Статья²⁴⁴ посвящена детальному рассмотрению реакции октафтормезобутилена с галоформами в присутствии CsF. Изучены новые электрофильные олефины — перфторметиленциклогептан²⁴⁵, а также этилены, содержащие группы CF₃SO₂²⁴⁶.

Синтез и свойства ацетилена, содержащего такой же заместитель, изучены в²⁴⁷. Реакции фторолефинов с нуклеофильными реагентами были предметом работы²⁴⁸, в которой исправлены ошибочные результаты исследований ранних авторов, изучавших реакцию фторолефинов с натрималоновым эфиром; статьи²⁴⁹, касающейся механизма присоединения — отщепления в нуклеофильных реакциях, а также²⁵⁰, где рассматриваются радикальный и ионный пути реакции между фторолефинами и фосфинами. Особенности нуклеофильного замещения в перфтормезитене обсуждены в²⁵¹.

Исследование фторсодержащих металлогорганических соединений посвящены: работы²⁵², в которой изучен механизм элиминирования LiF эфиром орто-фторфениллития, работа²⁵³ по исследованию стехиометрии сольватации фторалкильных производных ртути (метод ЯМР), а также работа²⁵⁴, в которой показан своеобразный путь термического распада 1,6-ди-(магнийбром)додекафтогексана, приводящий с высоким выхо-

дом к декафторциклогексену. Описан синтез ряда фторсодержащих β -дикетонов — аналогов теноилтрифторацетона, представляющих собой перспективные комплексообразователи²⁵⁵.

Изучены новые реакции фторсодержащих α -окисей — синтез на их основе α -замещенных дифторакриловых кислот²⁵⁶, а также взаимодействие окисей с азидами²⁵⁷ и литийалюмогидридом²⁵⁸. Кроме того, исследовано направление раскрытия окисного цикла в зависимости от применяемого катализатора и условий реакции²⁵⁹.

Среди исследований, посвященных электрофильным реакциям фторолефинов, следует указать работы по изучению реакций метастабильных енолов полифторацетонов²⁶⁰ (синтез енолов — см. ²⁶¹). Поведение полифторированных 1,3-диенов в условиях ионного галогенирования изучено в работе²⁶². Примечательно, что при этом они демонстрируют склонность к 1,4-присоединению. В ряду полифторароматических соединений подробно исследовано алкенилирование их гексафторпропиленом²⁶³, а также полифторированными аренониевыми ионами²⁶⁴ (генерация таких ионов описана в ²⁶⁵). Обнаружена²⁶⁶ примечательная способность смеси SO_2 — SbF_5 (обычно применяемой лишь в качестве катализатора электрофильных процессов) служить агентом, вводящим в органические молекулы группу SO_2 .

Новые радикальные реакции, происходящие в мягких условиях, — присоединение к фторолефинам $\text{CF}_3\text{—O—O—Cl}$ ²⁶⁷ и $\text{CF}_3\text{—S—S—Cl}$ ²⁶⁸. На примерах присоединения CBr_4 и CHBr_3 изучены ориентация и скорости реакций²⁶⁹. Высокотемпературная реакция между трифторидэтиленом и серой приводит к продукту сдвоивания: фторангидриду тетрафтордитиокетарной кислоты²⁷⁰. Установлено, что свободные радикалы C_2F_5 реагируют с гексафторбензолом, образуя смесь изомеров перфтор-4,4'-диэтилтетрагидробифенила²⁷¹. Оригинальный способ генерации CF_3 -радикалов — действие тлеющего разряда на гексафторэтан — позволил авторам работы²⁷² с высоким выходом осуществить синтез производных ртути, теллура, олова и германия, сполна замещенных группами CF_3 . Фотохимическая генерация этого радикала из CF_3I позволила синтезировать α -фторалкилкетоны из энаминов²⁷³. При фотолизе CF_3I в присутствии производных бензола образуются замещенные бензотрифториды; в работе²⁷⁴ изучена ориентация замещения. Среди прочих фотохимических реакций следует отметить изящный синтез димера тетракис(трифторметил)цикlobутадиена из озонида гексакис(трифторметил)бензвалена²⁷⁵. Селективность, а также кинетика присоединения дифторкарбена к замещенным стиролам изучена в работе²⁷⁶.

Продолжаются исследования весьма перспективного способа введения в органические молекулы фторалкильных групп с помощью медноорганических соединений по типу реакции Ульмана (новый обзор ее см. ²⁷⁷). На основе продуктов замещения брома в бромалкенах разработаны методы синтеза кислот и спиртов²⁷⁸, а также алкинов²⁷⁹, содержащих фторалкильные группы. Интересные результаты получены при изучении реакции фторалкилмединых соединений с 1-фторалкил-1-бромэтиленами²⁸⁰. Несожиданным образом при этом образуются 1,2-бис(фторалкил)этилены — т. е. замещение брома происходит с переносом реакционного центра, что позволяет предполагать участие *d*-электронов меди в промежуточных стадиях процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц, В. Р. Полищук, Успехи химии, 44, 685 (1975).
2. Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 15, 5 (1970).
3. M. J. Bruce, F. G. A. Stone, Angew. Chem. Intern. Ed., 7, 747 (1968).
4. J. A. Young, Fluorine Chem. Rev., 1, 359 (1967).
5. Y. Kobayashi, I. Kumadaki, A. Ohsawa, J. Synth. Org. Chem. Japan, 31, 477 (1973).
6. N. P. Gambaryan, E. M. Rokhlin, Yu. V. Zeifman, Chen-Chin Yun, I. L. Knunyants, Angew. Chem. (Intern. Ed.) 5, 947 (1966).
7. А. П. Бородин, Nuovo cimento, 1862, 305; Chem. Ztb., 1862, 859.
8. И. Л. Кнунянц, О. В. Кильдишева, Э. Г. Быховская, ДАН, 57, 49 (1947).
9. J. Hayami, N. Ono, A. Kaji, Tetrahedron Letters, 1970, 2727.
10. A. Ostaszynski, J. Wielgat, T. Urbanski, Tetrahedron, 25, 1929 (1969).
11. И. Н. Рожков, Н. Д. Кулешова, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 128.
12. И. Н. Рожков, И. Л. Кнунянц, ДАН, 199, 614 (1971).
13. R. A. Bartsch, J. Org. Chem., 35, 1023 (1970).
14. P. Cremaschi, A. Gamba, M. Simonetta, Theor. Chim. Acta, 25, 237 (1972).
15. C. G. Swain, P. E. T. Spalding, J. Am. Chem. Soc., 82, 6104 (1960).
16. P. E. Parker, Adv. Fluorine Chem., 3, 63 (1963).
17. L. B. Young, E. Lee-Ruff, D. K. Bohme, Chem. Commun., 1973, 35.
18. Т. А. Добринина, А. Бекмуратов, Н. А. Ахапкина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1871.
19. E. Martineau, J. B. Milne, Chem. Commun., 1971, 1327.

20. *J. A. Rodriguez, R. E. Noffle*, Inorg. Chem., **10**, 1874 (1971).
21. *W. T. Miller, J. H. Fried, H. Goldwhite*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3091, (1960).
22. *D. P. Graham, V. Wentmayer*, J. Org. Chem., **31**, 957 (1966).
23. *D. L. Miller*, Pat. США 3389187 (1968); C. A., **69**, 76598 (1968).
24. *A. M. Бутлеров*, Ann., **189**, 44 (1877).
25. *W. Brunsell, W. T. Flowers, R. Gregory, R. N. Haszeldine*, Chem. Communns., **1970**, 1444.
26. *R. A. De Marco, D. A. Couch, J. M. Shreeve*, J. Org. Chem., **37**, 3332 (1972).
27. *A. Magid, J. M. Shreeve*, Там же, **38**, 4028 (1973).
28. *N. Ishikawa, T. Kitazume*, Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 3260, 3285 (1973).
29. *J. A. Jackson*, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **10**, 2935 (1972).
30. *F. R. Throckmorton*, Pat. США 3578684 (1971) *.
31. *F. Gorzo, G. Kamaggi*, Tetrahedron, **22**, 1735 (1966).
32. *П. Таррак, Е. Стамм*, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **15**, 34 (1970).
33. *В. Е. Платонов, Н. В. Ермоленко, Г. Г. Якобсон, Н. Н. Ворожцов*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2752.
34. *К. В. Дворников, В. Е. Платонов, Л. Н. Пушкина, С. В. Соколов, Г. П. Татаров*, Chem. Communns., **1972**, 618.
35. *Н. И. Делягинц, Е. Я. Перевоза, И. Л. Кунянц*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 376.
36. *Н. И. Делягинц, Е. Я. Перевоза, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кунянц*, ЖОРХ, **8**, 851 (1972).
37. *Н. И. Делягинц, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кунянц*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1974**, 1666.
38. *R. D. Chambers, M. Y. Gribble*, J. Chem. Soc., Perkin I, **1973**, 1405.
39. *R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave, S. Partington*, Chem. Communns., **1970**, 1050.
40. *B. L. Dyatkin, L. G. Zhuravkova, B. I. Martynov, S. R. Sterlin, J. L. Kurnyanits*, Chem. Communns., **1972**, 618.
41. *W. T. Miller, R. L. Barrard*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 7367 (1968).
42. *W. T. Miller, R. H. Snider, R. J. Hummel*. Там же, *91*, 6532 (1969).
43. *B. L. Dyatkin, S. R. Sterlin, B. I. Martynov, E. I. Mysor, I. L. Kurnyanits*, Tetrahedron, **27**, 2843 (1971).
44. *B. L. Dyatkin, S. R. Sterlin, L. G. Zhuravkova, B. I. Martynov, E. I. Mysor*, *I. L. Kurnyanits*, Там же, **29**, 2759 (1973).
45. *D. D. Denson, C. F. Smith, C. Tamborsky*, J. Fluorine Chem., **3**, 247 (1973).
46. *Б. Л. Дяткин*, Тезисы докл. II Всес. конф. по химии фторорганических соединений «Наукова думка», Киев, 1973.
47. *C. Joy, W. Fraser, D. W. A. Sharp, G. Wingeld*, J. Chem. Soc., Dalton, **1972**, 2226.
48. *D. K. Higgins, W. B. Fox*, Пат. США 3423168 (1969); C. A., **70**, 49101 (1969).
49. *И. Л. Кунянц, С. Т. Кочарян, Е. М. Роклин*, КЗВ. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1057.
50. *H. F. Koch, D. B. Dahlberg, A. G. Toczek, R. L. Solsky*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 2029 (1973).
51. *J. A. Edwards, J. H. Fried, H. Fox*, Пат. США 3705182 (1972) *.
52. *F. G. Drakesmith, R. D. Richardson, O. J. Stewart, P. Tarrant*, J. Org. Chem., **33**, 286 (1968).
53. *И. Л. Кунянц, Р. Н. Стерлин, В. Л. Исаев*, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **15**, 25 (1970).
54. *D. Seydel, G. J. Murphy*, J. Organometal. Chem., **52**, С1 (1973).
55. *И. П. Акакев, Л. И. Раулин, Г. А. Сокольский*, И. Л. Кунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 366.
56. *И. Л. Кунянц, Ю. А. Чебурков, М. Д. Баранова, Э. И. Федин, П. В. Петровский*, Там же, **1976**, 1031.
57. *П. А. Розов, Н. С. Мирзабекянц, Ю. В. Зейфман, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кунянц*, Там же, **1974**, 1355.
58. *Ю. А. Чебурков, И. Л. Кунянц*, Авт. свид. СССР № 130895 (1960) *.
59. *W. P. Norris*, J. Org. Chem., **37**, 147 (1972).
60. *D. P. Graham, W. B. McCormack*, Там же, **31**, 958 (1966).
61. *R. W. Quarles*, Pat. США 3694499 (1972) *.
62. *Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, Л. Т. Ланцева, И. Л. Кунянц*, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **10**, 469 (1965).
63. *P. Sartori, H. Adelt*, J. Fluorine Chem., **3**, 275 (1973).
64. *A. Cairncross, J. P. Roland, R. M. Henderson*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 3187 (1970).
65. *C. M. Mitchell, F. G. A. Stone*, Chem. Communns., **1970**, 1263.
66. *P. G. Coakson, G. B. Deacon*, Austral. J. Chem., **25**, 2095 (1972).

* Здесь и далее знаком * обозначены данные, цитируемые по ИЛС «Фтор».

67. R. F. Bertino, P. G. Cookson, G. B. Deacon, I. K. Johnson, J. Fluorine Chem., 3, 122 (1973).
68. P. G. Cookson, G. B. Deacon, Austral. J. Chem., 26, 541 (1973).
69. M. J. Bruce, A. D. Redhouse, J. Organometal. Chem., 30, C78 (1971).
70. M. Kubota, B. M. Loefler, Inorg. Chem., 11, 469 (1972).
71. V. R. Polishchuk, P. O. Okulevich, L. A. Fedorov, L. S. German, I. L. Knunyants, Tetrahedron Letters, 1970, 3933.
72. B. L. Dyatkin, S. R. Sterlin, B. J. Martynov, J. L. Knunyants, Там же, 1971, 345.
73. И. Л. Кнунянц, Ю. А. Чебурков, М. Д. Баргамова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1393.
74. И. Л. Кнунянц, Е. М. Рохлин, Ю. А. Чебурков, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 15, 15 (1970).
75. С. Т. Кочарян, Е. М. Рохлин, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1397.
76. И. Л. Кнунянц, М. В. Урушадзе, Е. М. Рохлин, Там же, 1971, 1364.
77. М. В. Урушадзе, Е. Г. Абдуганиев, Е. М. Рохлин, И. Л. Кнунянц, Там же, 1972, 1347.
78. С. Т. Кочарян, Е. М. Рохлин, И. Л. Кнунянц, Там же, 1968, 846.
79. И. Л. Кнунянц, Е. Г. Абдуганиев, С. Т. Кочарян, М. В. Урушадзе, В. А. Лившиц, Ю. А. Аронов, Е. М. Рохлин, Там же, 1971, 110.
80. C. G. Krespan, Tetrahedron, 23, 4243 (1967).
81. C. G. Krespan, J. Org. Chem., 34, 1278 (1969).
82. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1353.
83. Л. И. Захаркин, В. Н. Лебедев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 190.
84. Л. И. Захаркин, В. Н. Лебедев, Там же, 1970, 687.
85. Л. А. Розов, Л. С. Герман, Ю. В. Зейфман, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Там же, 1974, 741.
86. В. В. Тюленева, Л. А. Розов, Ю. В. Зейфман, И. Л. Кнунянц, Там же, 1975, 1136.
87. G. Tsukamoto, N. Ishikawa, Chem. Letters, 1972, 577.
88. Ю. В. Зейфман, В. В. Тюленева, И. Л. Кнунянц, ДАН, 201, 1339 (1971).
89. И. Л. Кнунянц, В. В. Шокина, В. В. Тюленева, Т. Н. Разумеева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1133.
90. Р. А. Беккер, Г. Асратян, Б. Л. Дяткин, ЖОрХ, 9, 1635, 1640, 1644 (1973).
91. M. A. Howells, R. D. Howells, N. C. Baenziger, D. J. Burton, J. Amer. Chem. Soc., 95, 5366 (1973).
92. И. Л. Кнунянц, Е. Я. Первова, В. В. Тюленева, ДАН, 129, 576 (1959).
93. И. Л. Кнунянц, М. В. Урушадзе, Е. М. Рохлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 365.
94. Н. П. Гамбарян, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Там же, 1964, 1526.
95. Н. А. Несмеянов, С. Т. Берман, О. А. Рейтова, Там же, 1972, 605.
96. K. Bürger, K. Einhelig, G. Süss, A. Gieren, Angew. Chem., 85, 169 (1973).
97. E. A. Mailey, L. R. Ocone, J. Org. Chem., 33, 3343 (1968).
98. И. Л. Кнунянц, Э. Г. Быховская, В. Н. Фросин, И. В. Галахов, Л. И. Рагулин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 356 (1972).
99. Д. П. Дельцова, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, ДАН, 206, 620 (1972).
100. Д. П. Дельцова, Н. П. Гамбарян, Ю. В. Зейфман, И. Л. Кнунянц, ЖОрХ, 8, 856 (1972).
101. D. C. England, L. Solomon, C. G. Grespan, J. Fluorine Chem., 3, 63, 91 (1973).
102. M. J. Bruce, B. L. Goodall, A. D. Redhouse, F. G. A. Stone, Chem. Commun., 1972, 1228.
103. B. L. Dyatkin, K. N. Makarov, J. L. Knunyants, Tetrahedron, 27, 51 (1971).
104. С. Т. Кочарян, Е. М. Рохлин, И. Л. Кнунянц, ЖВХО им. Менделеева, 11, 709 (1966).
105. R. Kennedy, G. H. Cady, J. Fluorine Chem., 3, 41 (1973).
106. D. E. Gould, L. R. Anderson, D. E. Young, W. B. Fox, J. Am. Chem. Soc., 91, 1310 (1969).
107. N. J. Delyagina, B. L. Dyatkin, I. L. Knunyants, N. N. Bubnov, B. Ya. Medvedev, Chem. Commun., 1973, 456.
108. B. L. Dyatkin, L. G. Martynova, B. J. Martynov, S. R. Sterlin, Tetrahedron Letters, 1974, 273.
109. В. А. Гинсбург, В. В. Смоляницкая, А. Н. Медведев, В. С. Фраерман, А. П. Томилов, ЖОХ, 41, 2284 (1971).
110. Ю. В. Зейфман, С. О. Коштоян, И. Л. Кнунянц, ДАН, 195, 93 (1970).
111. В. В. Шокина, И. Л. Кнунянц, И. В. Галахов, Химия гетероциклических соединений, 1966, 873.
112. H. S. Bluterio, J. Macromol. Sci. Chem., A6, 1027 (1972).
113. К. А. Билевич, О. Ю. Охлобистин, Усп. химии, 37, 2162 (1968).
114. Н. И. Делягина, Е. И. Мысов, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, ДАН, 217, 836 (1974).
115. M. Raash, J. Org. Chem., 37, 1347 (1972).

116. S. Andreades, E. W. Zahnow, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4181 (1969).
117. R. Filler, F. P. Avonda, *Chem. Commun.*, 1972, 943.
118. Р. З. Сагдеев, Т. Я. Лешина, М. А. Камха, С. М. Шейн, Ю. Н. Молин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2538.
119. Е. П. Мочалина, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц. Усп. химии, **35**, 979 (1966).
120. G. A. Olah, J. Nishimura, Y. K. Mo, *Synthesis*, 1973, 635.
121. А. В. Фокин, Ю. Н. Студнев, Л. Д. Кузнецова, В. Л. Рудь, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 471.
122. S. Kobayashi, *J. Synth. Org. Chem. Japan*, **31**, 935 (1973).
123. A. Mendel, Пат. США 3635728 (1972) *.
124. G. A. Olah, Y. K. Mo, *J. Org. Chem.*, **37**, 1028 (1972).
125. G. A. Olah, Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9241 (1972).
126. Ю. Г. Ерыкалов, А. П. Белокуров, И. С. Исаев, В. А. Коптиюк, *ЖОрХ*, **9**, 343 (1973).
127. R. D. W. Kemmitt, B. Y. Kimura, G. W. Littlescott, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1973, 636.
128. В. Р. Полищук, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2024.
129. J. L. Knunyants, Yo. G. Abduganiev, E. M. Rokhlin, P. O. Okulevich, N. N. Karpushina, *Tetrahedron*, **29**, 595 (1973).
130. R. D. Chambers, R. S. Matthews, A. Parkin, *Chem. Commun.*, 1973, 509.
131. D. C. F. Low, S. W. Torey, R. West, *J. Org. Chem.*, **38**, 768 (1973).
132. Пат. США 3555100 (1971) *.
133. И. Л. Кнунянц, В. В. Шокина, Е. И. Мысов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2725.
134. O. Paleta, F. Liska, A. Posta, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **35**, 1302 (1970).
135. R. K. Maples, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1973, 2069.
136. L. S. German, J. L. Knunyants, *Angew. Chem., Intern. Ed.*, **8**, 349 (1969).
137. Н. Г. Костина, В. Д. Шнейгари, *ЖОрХ*, **9**, 569 (1973).
138. P. Sartori, A. J. Lehnert, *Ber.*, **104**, 2813 (1971).
139. E. S. Lo, J. D. Readio, H. Iserson, *J. Org. Chem.*, **35**, 2051 (1970).
140. O. Paleta, A. Posta, *Chem. Listy*, **66**, 937 (1972).
141. Ю. Л. Копаевич, Г. Г. Беленький, Е. И. Мысов, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **17**, 236 (1972).
142. В. В. Бровко, В. А. Соколенко, Г. Г. Якобсон, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1677.
143. В. В. Бровко, В. А. Соколенко, Г. Г. Якобсон, *ЖОрХ*, **10**, 300 (1974).
144. Г. Г. Беленький, Ю. Л. Копаевич, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 983.
145. R. C. Myhre, G. D. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7594 (1970).
146. В. Л. Штейнгарц, Ю. В. Позднякович, *ЖОрХ*, **7**, 734 (1971).
147. В. Д. Штейнгарц, Ю. В. Позднякович, Г. Г. Якобсон, Там же, **7**, 2002, (1971).
148. J. Barr, R. J. Gillespie, R. K. Ummat, *Chem. Commun.*, 1970, 264.
149. Г. Г. Беленький, Ю. Л. Копаевич, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, *ДАН*, **201**, 603 (1971).
150. Ю. Л. Копаевич, Г. Г. Беленький, Е. И. Мысов, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **17**, 226 (1972).
151. Г. Г. Якобсон, Г. Г. Фурин, Т. В. Терентьева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2128.
152. H. L. Paige, J. Passmore, *Inorg. Chem.*, **12**, 593 (1973).
153. C. D. Desjardins, J. Passmore, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1973, 2314.
154. H. L. Paige, J. Passmore, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **9**, 277 (1973).
155. Ю. Л. Копаевич, Г. Г. Беленький, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1124.
156. J. L. Knunyants, G. A. Sokol'sky, *Angew. Chem.*, **84**, 623 (1972).
157. H. Carpio, P. Grabbe, J. H. Fried, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1973, 227.
158. G. Olah, M. Mojima, I. Kerekes, *Synthesis*, 1973, 779, 780, 785, 786.
159. H. D. Hall, D. L. Jones, *Canad. J. Chem.*, **51**, 2902 (1973).
160. G. L. Fleming, R. N. Haszeldine, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc., C*, 1971, 3829, 3833.
161. J. Steward, L. Kegley, H. F. White, G. L. Gard, *J. Org. Chem.*, **34**, 760 (1969).
162. M. G. Barlow, G. L. Fleming, R. N. Haszeldine, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc., C*, 1971, 2744.
163. N. O. Brace, *J. Org. Chem.*, **37**, 2429 (1972).
164. C. G. Krespan, *J. Fluorine Chem.*, **2**, 173 (1972).
165. N. D. Epiotis, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1935 (1972).
166. P. D. Bartlett, G. M. Cohen, Там же, **95**, 7923 (1973).
167. N. D. Epiotis, Там же, **95**, 5624 (1973).
168. P. D. Bartlett, K. Hummel, S. P. Elliott, R. A. Minns, Там же, **94**, 2898, 2899 (1972).

169. *P. D. Bartlett, B. M. Jacobsen, L. E. Walker*, Там же, 95, 146 (1973).
170. *B. M. Jacobsen, P. D. Bartlett*, *J. Org. Chem.*, 38, 1030 (1973).
171. *R. S. H. Liu, C. G. Krespan*, Там же, 34, 1271 (1969).
172. *R. E. Banks, R. N. Haszeldine, A. Progers*, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1973, 596.
173. *L. P. Anderson, W. J. Feast, W. K. R. Musgrave*, *J. Chem. Soc., C*, 1969, 211.
174. *W. J. Feast, W. K. R., Musgrave, W. E. Preston*, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1972, 1527.
175. *Г. С. Красникова, Л. С. Герман, И. Л. Кнунианц*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, 459.
176. *Г. С. Красникова, Л. С. Герман, И. Л. Кнунианц*, Там же, 1972, 2127.
177. *Н. Б. Казьмина, Л. С. Герман, И. Л. Кнунианц*, *ДАН*, 199, 825 (1971).
178. *R. N. Renaud, D. E. Sullivan*, *Canad. J. Chem.*, 51, 772 (1973).
179. *F. Liska, V. Dedeck, M. Nemec*, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 39, 689 (1974).
180. *J. P. Coleman, Naser-ud-din, H. G. Gilde, J. H. P. Utley, B. C. L. Weedon, L. Eber-*
son, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1973, 1903.
181. *B. H. Campbell*, *Analyt. Chem.*, 44, 1659 (1972).
182. *R. A. Rossi, J. F. Bennett*, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 683 (1972).
183. *D. D. Rieke, Ph. M. Hudnall*, Там же, 94, 7178 (1972).
184. *D. Gray, D. Phillips*, *J. Phys. Chem.*, 76, 823 (1972).
185. *R. D. Chambers, M. Clark, J. P. Maslakiewic*, *W. K. R. Musgrave*, *Tetrahedron Letters*, 1973, 2405.
186. *R. Fields, R. N. Haszeldine, A. F. Hubbard*, *J. Chem. Soc., C*, 1970, 2193.
187. *Л. В. Власова, Л. Кобрина, Г. Г. Якобсон*, *ЖОрХ*, 7, 1224 (1971).
188. *J. Ashby, E. F. V. Scriven, H. Suschitzky*, *Chem. Commun.*, 1972, 366.
189. *D. Bryce-Smyth, B. E. Foulger, A. Gilbert, P. J. Twitchett*, Там же, 1971, 794.
190. *В. В. Бровко*, Тезисы докл. II Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений, «Наукова думка», Киев, 1973.
191. *W. A. Sheppard, O. W. Webster*, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 2695 (1973).
192. *R. W. Hoffmann*, *Angew. Chem.*, 83, 595, (1971).
193. *R. N. Haszeldine, P. J. Robinson, W. J. Williams*, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1973, 1013.
194. *D. Seyferth, S. P. Hopper*, *J. Org. Chem.*, 37, 4070 (1972).
195. *A. J. Schultz, G. P. Khare, J. V. McArdle, R. Eisenberg*, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3434 (1973).
196. *P. Scheiner*, *Tetrahedron Letters*, 1971, 4489.
197. *P. H. Ogden*, *Пат. США 3660511* (1972) *.
198. *J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, D. W. Roberts*, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1973, 1071.
199. *W. Mahler, P. Resnick*, *J. Fluorine Chem.*, 3, 453 (1973).
200. *C. W. Jefford, T. Kabengele, J. Kovacs, U. Burger*, *Tetrahedron Letters*, 1974, 257.
201. *И. Л. Кнунианц, Э. Г. Быховская, В. Н. Фросин*, *ДАН*, 132, 357 (1960).
202. *G. A. Boswell*, *Пат. США 3647830* (1972) *.
203. *R. Stephens, J. C. Tatlow, K. N. Wood*, *J. Fluorine Chem.*, 1, 165 (1971).
204. *H. Rosenberg*, *Пат. США 3432533* (1969) РЖХим. 12Н2229П (1970).
205. *M. Tamura, J. Kochi*, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1483, 1485, 1487 (1971).
206. *J. P. Collman, N. W. Hoffmann*, Там же, 95, 2689 (1973).
207. *H. Ljusberg, R. Wahren*, *Acta Chem. Scand.*, 27, 2717 (1973).
208. *D. J. Burton, L. J. Kohoe*, *J. Org. Chem.*, 35, 1339 (1970).
209. *J. Burdon, P. L. Coe, C. R. March, J. C. Tatlow*, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1972, 763.
210. *Ж. Ф. Норман*, *Усп. химии*, 42, 645 (1973).
211. *J. Burdon, P. L. Coe, C. R. Marsh, J. C. Tatlow*, *Chem. Commun.*, 1967, 1259.
212. *V. C. MacLoughlin, J. Thrower*, *Tetrahedron*, 25, 5921 (1969).
213. *D. F. Evans, R. F. Phyllips*, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1973, 978.
214. *P. L. Coe, N. E. Milner*, *J. Organometal. Chem.*, 39, 395 (1972).
215. *C. M. Mitchell, F. G. A. Stone*, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1972, 102.
216. *J. Burdon, P. L. Coe, C. R. Marsh, J. C. Tatlow*, Там же, *Perkin I*, 1972, 639.
217. *A. E. Pedler, R. C. Smith, J. C. Tatlow*, *J. Fluorine Chem.*, 1, 337 (1972).
218. *E. J. Soloski, W. E. Ward, Ch. Tamborski*, *J. Fluorine Chem.*, 2, 361 (1973).
219. *J. D. Park, S. K. Choi*, *Пат. США 3657871* (1972) *.
220. *Y. Kobayashi, I. Kumadaki*, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 20, 1839 (1972).
221. *P. L. Coe, N. E. Milner*, *J. Fluorine Chem.*, 2, 167 (1972).
222. *Fluorocarbon and Related Chemistry*, Ed. *R. E. Banks*, London, v. I, 1971; v. II, 1974.
223. *Фторополимеры*, пер. с англ. под ред. *И. Л. Кнунианца*, «Мир», М., 1975.
224. *С. Харуёси*, *Госэй, дзюси*, 20, 30 (1973).
225. *Е. Г. Каин, Т. Л. Иванова*, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 19, 650 (1974).
226. *F. A. Smith*, *Chem. Technol.*, 3, 422 (1973).
227. *T. Mitsuno, H. Ohyanagi*, *Kagaku Kogyo*, 26, 181 (1975).
228. *И. Г. Болесов*, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 19, 896 (1974).
229. *R. E. Cunico*, *J. Organomet. Chem.*, 83, 65 (1974).

230. *J. F. Liebman*, *J. Fluorine Chem.*, **5**, 41, 55 (1975).
231. *S. A. Holmes, T. D. Thomas*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2337 (1975).
232. *D. T. Clark, R. D. Chambers, D. E. Adams*, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1975**, 647.
233. *M. M. Millard*, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 3218 (1974).
234. *A. Magid, J. M. Shreeve*, *Inorg. Chem.*, **13**, 2710 (1974).
235. *C. L. Liotta, H. P. Harris*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2250 (1974).
236. *N. S. Ostlund, L. W. Ballender*, Там же, **97**, 1237 (1975).
237. *I. N. Rozhkov, I. Y. Aliev*, *Tetrahedron*, **31**, 977 (1975).
238. *И. Л. Кнунянц, М. Д. Бардамова*, *ДАН*, **223**, 1371 (1975).
239. *I. L. Кнунянц, Yu. V. Zeifman, T. L. Lushnikova, E. M. Rokhlin, Yo. G. Abduganiev, U. Utebaev*, *J. Fluorine Chem.*, **6**, 227 (1975).
240. *Е. Г. Тер-Габриэлян, Э. П. Лурье, Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1975**, 1380.
241. *Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян*, Там же, **1975**, 1898.
242. *У. Утебаев, Е. М. Роклин, Э. П. Лурье, И. Л. Кнунянц*, Там же, **1975**, 1463.
243. *Л. Т. Ланцева, Б. И. Мартынов, Е. И. Мысов, Б. Л. Дяткин*, *ЖОрХ*, **12**, 348 (1976).
244. *B. L. Dyatkin, N. J. Delyagina, E. I. Mysov*, *Tetrahedron*, **30**, 4031 (1974).
245. *B. E. Smart*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 927, 929 (1974).
246. *Ю. В. Самусенко, А. М. Александров, Л. М. Ягупольский*, *ЖОрХ*, **11**, 626 (1975).
247. *R. S. Glass, D. L. Smith*, *J. Org. Chem.*, **39**, 3712 (1974).
248. *Л. А. Розов, Ю. В. Зайфман, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1975**, 188.
249. *J. Normant, R. Sauveterre, J. Villieras*, *Tetrahedron*, **31**, 891, 897 (1975).
250. *R. Cooper, R. Fields, R. N. Haszeldine*, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1975**, 702.
251. *В. М. Марков, Н. В. Ярмоленко, В. Е. Платонов, Г. Г. Якобсон*, *ЖОрХ*, **11**, 1052 (1975).
252. *О. М. Нефедов, А. И. Дьяченко, А. Я. Штейншнейдер*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1975**, 320.
253. *Л. А. Федоров, З. А. Стумбриевичуте, Б. И. Мартынов, Б. Л. Дяткин*, *ЖОрХ*, **11**, 489 (1975).
254. *D. D. Denson, G. J. Moore, C. Tamborsky*, *J. Fluorine Chem.*, **5**, 475 (1975).
255. *Ю. А. Фиалков, Н. А. Юфа, А. Г. Горюшко, Н. К. Давиденко, Л. М. Ягупольский*, *ЖОрХ*, **11**, 1066 (1975).
256. *Р. А. Беккер, Г. В. Астратян, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц*, Там же, **11**, 961, (1975).
257. *Р. А. Беккер, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц*, Там же, **11**, 1368, (1975).
258. *Р. А. Беккер, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц*, Там же, **11**, 1659, (1975).
259. *А. Я. Запевалов, И. П. Коленко, В. С. Плашкин*, Там же, **11**, 1622 (1975).
260. *Р. А. Беккер, Г. Г. Меликян, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц*, Там же, **11**, 1600, 1604, (1975).
261. *Р. А. Беккер, Г. Г. Меликян, Б. Д. Дяткин, И. Л. Кнунянц*, Там же, **11**, 1370 (1975).
262. *Д. С. Рондарев, В. П. Сасс, С. В. Соколов*, Там же, **11**, 937 (1975).
263. *В. В. Бровко, В. М. Власов, Л. И. Канн, Т. Д. Петрова, В. В. Соколенко, Г. Г. Якобсон*, Там же, **11**, 1042 (1975).
264. *Ю. В. Позднякович, Т. В. Чуйкова, В. Д. Штейнгарц*, Там же, **11**, 1689 (1975).
265. *Н. Е. Ахметова, В. Д. Штейнгарц*, Там же, **11**, 1226 (1975).
266. *H. Hogeveen, H. Jorritsma, P. W. Kwant*, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 1795.
267. *N. Walkers, D. D. DesMarteau*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 13 (1975).
268. *N. R. Zack, J. M. Shreeve*, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1975**, 614.
269. *D. S. Ashton, D. J. Shand, J. M. Tedder, J. C. Walton*, *J. Chem. Soc., Perkin II*, **1975**, 320.
270. *W. J. Middleton*, *J. Org. Chem.*, **40**, 129 (1975).
271. *Л. С. Кобрина, В. П. Сасс, С. В. Соколов, Г. Г. Якобсон*, *ЖОрХ*, **11**, 215 (1975).
272. *R. J. Lagoow, L. L. Gerdman, R. A. Jacob, J. A. Morrison*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 518 (1975).
273. *D. Cantacuzene, R. Dorme*, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 2031.
274. *M. Birchall, G. P. Irwin, R. A. Boyson*, *J. Chem. Soc., Perkin II*, **1975**, 435.
275. *Y. Kobayashi, J. Kumadaki, A. Ohsawa, Y. Hanzawa, M. Honda*, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 3001.
276. *R. A. Moss, C. B. Mallon*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 344 (1975).
277. *E. P. Fanta*, *Synthesis*, **1974**, 9.
278. *P. L. Coe, N. E. Milner, J. A. Smith*, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1975**, 654.
279. *R. J. de Pasquale, C. D. Padgett, R. J. Rosser*, *J. Org. Chem.*, **40**, 810 (1975).
280. *G. Santini, M. LeBlanc, J. G. Riess*, *Tetrahedron*, **29**, 2411 (1973).