

УДК 547.57

ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИЕ МОНОКАРБОНИЛЬНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ*Т. Н. Герасимова, Е. П. Фокин*

Обобщены и систематизированы литературные данные по методам синтеза, химическим и фотохимическим превращениям полифторзамещенных ароматических альдегидов и кетонов. Особое внимание удалено наиболее характерным для них реакциям с пуреофильными реагентами. Рассмотрены особенности строения и реакционной способности полифторароматических монокарбонильных соединений, обусловленные наличием в их молекулах электроноакцепторных атомов фтора. Описаны методы получения и реакции *o*-окси- и *o*-аминозамещенных полифторароматических кетонов; рассмотрены некоторые аспекты их использования в синтезе полифторированных бензогетероциклов.

Библиография — 148 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

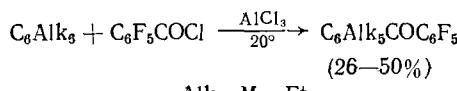
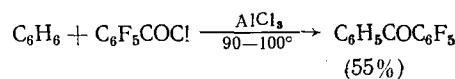
I. Введение	1057
II. Способы получения полифторароматических альдегидов и кетонов	1057
III. Химические свойства	1059
IV. <i>o</i> -Окси- и <i>o</i> -аминозамещенные полифторароматические кетоны	1074

I. ВВЕДЕНИЕ

В течение двух последних десятилетий наблюдается интенсивное развитие химии полифторзамещенных ароматических соединений. В последние годы появился ряд обзоров, посвященных методам синтеза^{1, 2} и отдельным типам их реакций³⁻⁶, а также вопросам влияния полифторфенильного кольца на реакционную способность связанных с ним функциональных групп^{7, 8}. Однако объем экспериментального материала настолько возрос, что возникла необходимость подробного рассмотрения и обобщения его по отдельным классам соединений. В данном обзоре сделана такая попытка применительно к полифторароматическим карбонильным соединениям. В обзор включены данные по способам получения и химическим свойствам полифторзамещенных ароматических альдегидов и кетонов типа Ar_FCHO и Ar_FCOR , содержащих C=O-группу, непосредственно связанную с полифторированным ароматическим кольцом. Полифторзамещенные бензойные кислоты и их производные в обзоре не рассматриваются.

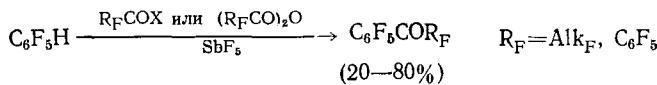
II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ
АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Классический метод синтеза ароматических кетонов — ацилирование по Фриделю — Крафтсу⁹ — не получил широкого распространения в химии полифторароматических соединений. Известны лишь отдельные примеры использования этой реакции для получения полифторароматических кетонов. Так, показана возможность синтеза пентафторзамещенных бензофенонов взаимодействием пентафторбензоилхлорида с бензолом и алкилбензолами¹⁰⁻¹²:

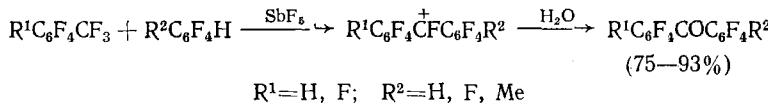


Alk=Me, Et

Реакции ацилирования пентафторбензола в присутствии хлористого алюминия протекают в жестких условиях и осложнены побочными процессами¹⁰; однако описано¹³ получение декафторбензофенона и ряда полифторированных жирноароматических кетонов взаимодействием пентафторбензола с ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот в среде пятифтористой сурьмы.



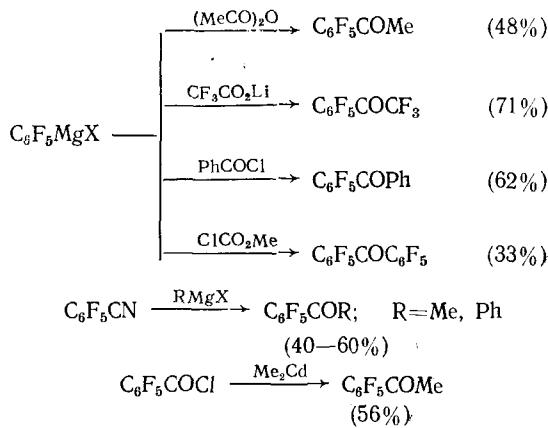
Полифторзамещенные бензофеноны получены также гидролизом солей α -фтордиарилметильных катионов, синтезированных из частично фторированных ароматических углеводородов и трифторметилбензолов в среде пятифтористой сурьмы^{14, 15}.



R¹=H, F; R²=H, F, Me

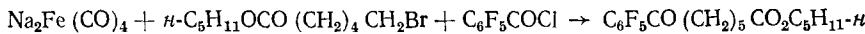
Наиболее распространенным методом получения полифторароматических альдегидов и кетонов является синтез на основе элементоорганических соединений. Пента- и тетрафторбензальдегиды получены из соответствующих полифторфенилмагнийгалогенидов и N-метилформанилида с выходом 50—80%¹⁶⁻¹⁹. Попытки проведения реакции с этиловым эфиром муравьиной или ортомуравьиной кислот привели к значительному снижению выхода продукта^{16, 20}. Вместо реагента Гриньера успешно использовался пентафторфениллитий²¹⁻²³.

Полифторзамещенные ароматические и жирноароматические кетоны обычно получают взаимодействием полифторфенильных производных металлов — магния, меди, кадмия и алюминия — с производными карбоновых кислот^{16, 17, 24-33}. Примеров использования в таких реакциях полифторароматических карбонильных соединений или их аналогов крайне мало³⁴⁻³⁶.

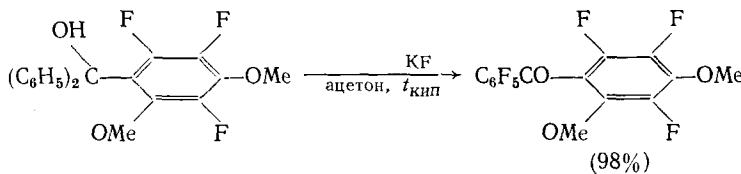


Препартивно важный вариант этого метода основан на взаимодействии бензальдегида или его замещенных с реактивами Гриньара в сочетании с классической реакцией окисления образующихся при этом вторичных спиртов. В качестве окислителя обычно используется трехокись хрома в ледяной уксусной кислоте^{16, 37-43}. Этим способом получены полифторированные бензо- и ацетофеноны, содержащие различные функциональные группы⁴³⁻⁴⁵.

Полифторзамещенные жирноароматические кетоны со сложноэфирной и другими функциональными группами успешно синтезированы с помощью динатриевой соли гидрокарбонила железа⁴⁶:



Специфической реакцией образования полифторароматических кетонов является расщепление полифторполиарилилкарбинолов в основной среде⁴⁷⁻⁴⁹. Использование в качестве основания безводного фторида калия обеспечивает однозначность и препартивную ценность процесса^{36, 50}.



Для получения полифторароматических карбонильных соединений успешно применялся также ряд других методов, обычных в химии нефтепроизводимых аналогов. Пентафторбензальдегид получен из пентафторбензонитрила восстановлением двуххлористым оловом³⁴ или никелем Ренея³⁵. Описано образование полифторзамещенных бензофенонов при окислении олефинов⁵¹, а также при термоловом солей полифторбензойных кислот⁵²⁻⁵⁵ или пентафторбензоилхлорида в присутствии солей щелочных металлов⁵⁶.

III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОИСТВА

Замещение атомов водорода в ароматическом ядре карбонильного соединения на атомы фтора, обладающие высокой электроотрицательностью, приводит к изменению электронного характера ароматического кольца и свойств связанный с ним карбонильной группы. В полифторароматических карбонильных соединениях —I-эффект пентафторфенильной группы^{57, 58} усилен вследствие нарушения колланарности молекул, которое затрудняет сопряжение карбонила с ароматическим кольцом. Для декафторбензофенона отмечалась затрудненность вращения C_6F_5 -групп вокруг связи $\text{C}_{\text{аром}}-\text{C}_{\text{C=O}}$ ⁵⁹. Определение дипольных моментов пентафторбензальдегида и пентафторацетофенона в растворах и сравнение их с рассчитанными выявило отклонение формильной и ацетильной групп от плоскости кольца (двуугранный угол равен 28° и 58° соответственно), обусловленное в значительной степени кулоновским отталкиванием между атомами кислорода или метильной группой и атомами фтора⁶⁰. Следует заметить, что молекулы нефтепроизводимых аналогов этих соединений являются плоскими. Прямым доказательством большего электроноакцепторного влияния пентафторфенильной группы по сравнению с фенильной является коротковолновый сдвиг (на $20-30 \text{ см}^{-1}$) полосы валентных колебаний карбонила в ИК-спектрах полифторароматических альдегидов и кетонов⁶¹.

—J-Эффект пентафторфенильного остатка должен приводить, с одной стороны, к увеличению электрофильности атома углерода связанной с ним карбонильной группы и облегчению нуклеофильной атаки по этому, а с другой стороны, к понижению основности C=O-группы и затруднению кислотного катализа, играющего важную роль во многих реакциях карбонильных соединений. К сожалению, в литературе отсутствуют количественные данные по относительной основности полифторароматических альдегидов и кетонов. Показано лишь, что перфторбензофенон протонируется в заметной степени при растворении в серной или фторсульфоновой кислоте⁶² и образует соответствующий оксикарбониевый ион в системе SbF₅—HF—SO₂ClF⁶³.

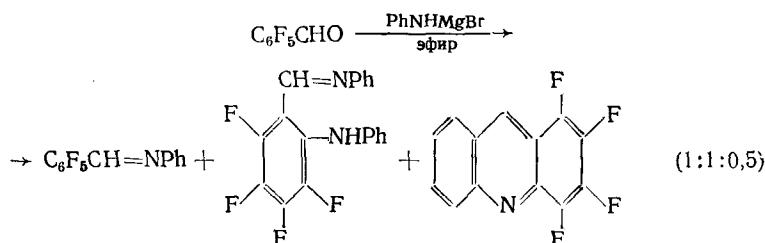
Наличие в молекуле полифторароматического карбонильного соединения полифторзамещенного арильного остатка не только трансформирует свойства карбонила, но и обуславливает возможность протекания реакции нуклеофильного замещения атомов фтора. Карбонильная группа оказывает активирующее влияние на этот процесс. В целом полифторзамещенные ароматические альдегиды и кетоны являются полифункциональными соединениями, особенности химических свойств которых обусловлены взаимным влиянием непосредственно связанных карбонильной и полифторфенильной групп.

1. Реакции с N-нуклеофилами

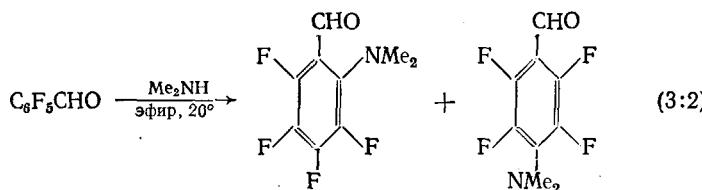
Взаимодействие ароматических альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями, являющееся важнейшим и наиболее изученным типом их превращения, обычно приводит к образованию производных по карбонильной группе. Реакции полифторароматических карбонильных соединений с N-нуклеофилами менее однозначны. В зависимости от строения реагирующих веществ и условий проведения реакции они могут протекать как по карбонильной группе, приводя к образованию соответствующих азотистых производных или к галоформному распаду исходного соединения, так и по пути замещения атомов фтора.

Полифторароматические альдегиды реагируют с гидразином, семикарбазидом, тиосемикарбазидом и 2,4-динитрофенилгидразином в обычных условиях с образованием соответствующих производных по карбонильной группе^{18-20, 34, 64, 65}. При взаимодействии пентафторбензальдегида и нового реагента на карбонильную группу O,N-бис(трифторацетил)-гидроксиламина — получен пентафторбензонитрил с выходом 76%⁶⁶.

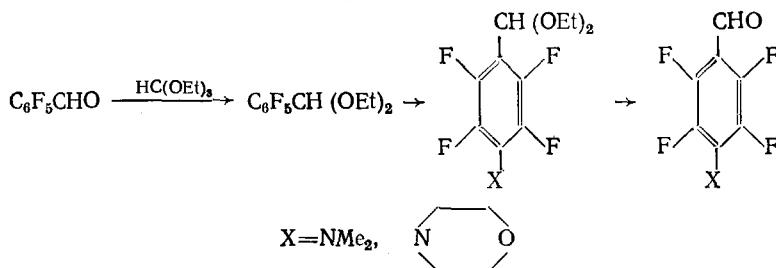
По отношению к первичным алифатическим и ароматическим аминам пентафторбензальдегид проявляет высокую реакционную способность по карбонильной группе. Он реагирует с этиламином в воде без отщепления ионов фтора с образованием N-(пентафторбензилиден) этиламина⁶⁷. С анилином и весьма малоосновным пентафторанилином (pK_a = —0,28⁶⁷) пентафторбензальдегид образует соответствующие основания Шиффа^{16, 17, 68}. Взаимодействие с более нуклеофильным броммагнезиалинилом приводит к образованию не только анила пентафторбензальдегида, но и продуктов его дальнейшего превращения⁶⁸:



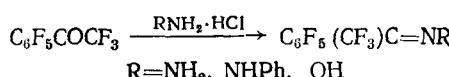
С диметиламином пентафторбензальдегид реагирует в эфирном растворе при комнатной температуре с замещением атома фтора на диметиламиногруппу⁶⁴. Наблюдающаяся при этом предпочтительная *ортого*-ориентация обусловлена, по всей вероятности, специфическим взаимодействием реагента с формильной группой.



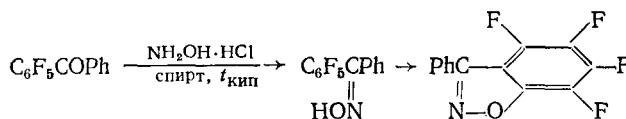
пара-Аминозамещенные тетрафторбензальдегиды могут быть получены обходным путем, через пентафторбензальдиэтилацеталь⁶⁹:



2,3,4,5,6-Пентафторацетофенон * проявляет по отношению к замещенным гидразинам реакционную способность, подобную таковой для нефторированного аналога^{34, 70}. Октафторацетофенон, содержащий высокоэлектроотрицательную трифторметильную группу, бурно реагирует со свободным гидразином⁷¹. Однако в отличие от полифторалифатических кетонов^{72, 73} он не образует при этом устойчивого геминального продукта присоединения, а подвергается галоформному распаду с отщеплением относительно стабильного пентафторфенильного аниона⁸. С менее нуклеофильными фенилгидразином и гидроксиламином реакция протекает при нагревании и приводит к заметному отщеплению ионов фтора и образованию сложных смесей. Производные по карбонильной группе получены при кипячении октафторацетофенона с хлоридратами соответствующих оснований в водно-спиртовой среде^{71, 74}:



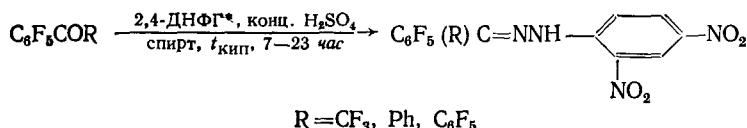
Аналогичным образом получены оксимы 2,3,4,5,6-пентафтор- и декафтордезоксибензоинов⁷⁵, а также оксим пентафторбензофенона. Последний неустойчив и подвергается самопроизвольной циклизации в производное оксазола^{16, 74}:



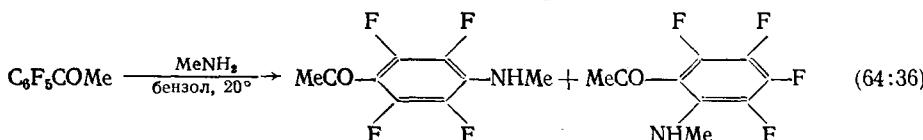
Полифторзамещенные бензофеноны реагируют с гидразином и фенилгидразином с замещением атома фтора на RNHNH_2 -группу и не изме-

* Далее по статье в названиях 2,3,4,5,6-пентафторацетофенона и 2,3,4,5,6-пентафторбензофенона не будут указываться положения атомов фтора.

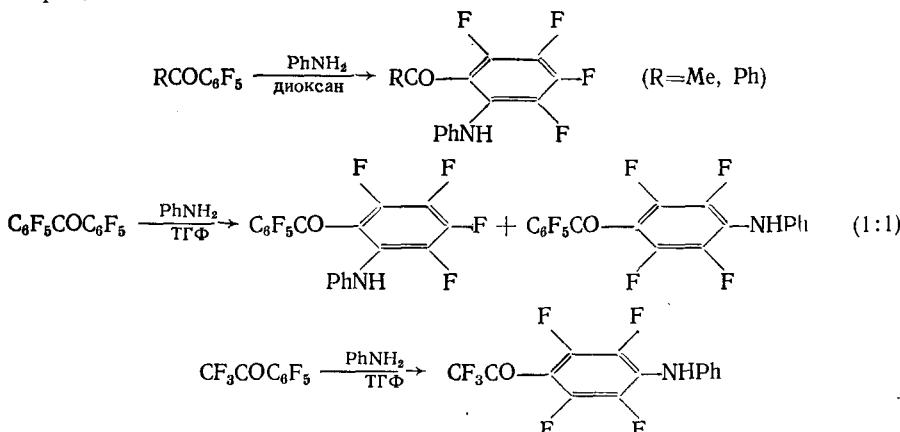
няются при длительном кипячении с их хлоргидратами в водно-спиртовом растворе^{39, 71}. Отсутствие взаимодействия по карбонильной группе при реакции со свободными основаниями может быть объяснено влиянием ряда факторов, важнейшим среди которых, по-видимому, является стерический эффект *ортого*-атомов фтора, затрудняющих подход нуклеофила к центральному атому углерода^{16, 71, 76}. Пониженная реакционная способность полифторароматических кетонов в условиях кислотного катализа, обусловленная их низкой основностью, проявляется также в весьма жестких по сравнению с нефторированными аналогами условиях получения 2,4-динитрофенилгидразонов^{39, 71}:



Полифторароматические кетоны реагируют с аммиаком и алифатическими аминами с замещением одного или нескольких атомов фтора на соответствующие аминогруппы, проявляя при этом значительно более высокую, чем гексафторбензол, реакционную способность^{48, 77-79}. В полярной среде наблюдается преимущественная *пара*-ориентация, проведение же реакции в неполярном растворителе может приводить к повышению содержания в продукте *ортого*-изомера⁷⁷:



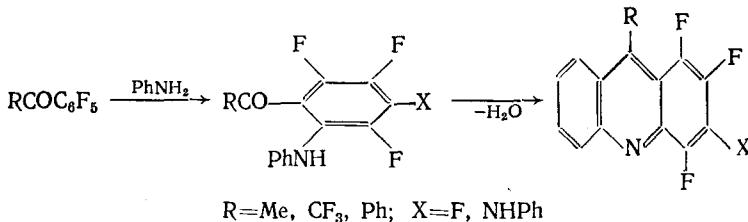
Взаимодействие полифторзамещенных ацето- и бензофенонов с ароматическими аминами в органических растворителях протекает в основном по пути замещения фтора на ариламиногруппу. Изомерный состав продукта реакции зависит от строения исходного кетона и от полярности среды⁸⁰⁻⁸²:



Проведение реакции полифторароматических кетонов с анилином без растворителя, в избытке реагента, приводит к несколько иным результатам. Основными продуктами реакции в этом случае являются по-

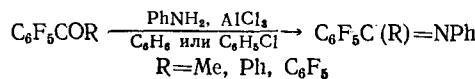
* 2,4-Динитрофенилгидразин ($(2,4\text{-}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NNH}_2)_2$).

лифтормзамещенные акридины, схема образования которых может быть представлена следующим образом⁸⁰:



Обращают на себя внимание необычные условия внутримолекулярной циклизации *o*-анилиновзамещенных кетонов, протекающей обычно в кислых средах⁸². Можно полагать, что в данном случае роль кислотно-фотокатализатора играют ионы PhNH_3^+ , образующиеся в результате нуклеофильного замещения фтора. В соответствии с этим добавление к реакционной смеси поташа предотвращает образование акридинов^{80, 81}.

Исследование взаимодействия полифторароматических кетонов с анилином показало, что нуклеофильное присоединение по карбонильной группе, приводящее к образованию анилов, имеет место в значительной степени лишь в случае октафторацетофенона⁸⁰. Недавно найден способ получения анилов из других кетонов этого ряда⁸⁴. Он заключается во взаимодействии кетона с анилином в среде бензола или хлорбензола в присутствии безводного хлористого алюминия. Роль последнего сводится, очевидно, к активированию карбонильной группы по отношению к нуклеофильной атаке за счет комплексообразования по атому кислорода.

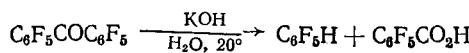


2. Реакции с О-нуклеофилами

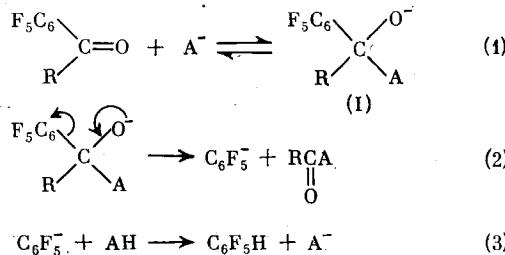
Перфторалифатические альдегиды и кетоны, электрофильность карбонильной группы в которых значительно повышена за счет сильного электроноакцепторного действия перфторалкильных групп, чрезвычайно легко реагируют с соединениями типа ROH (R=H, Alk), образуя геминальные продукты присоединения^{72, 73, 85}.

Перфторкетон ароматического ряда — декафторбензофенон не образует гидрата¹⁶. Пентафторбензальдегид в отличие от нефторированного аналога реагирует с метанолом в отсутствие кислоты, давая полацеталь. Ацетали из него получены лишь при длительном кипячении со спиртами в присутствии концентрированной соляной кислоты⁶⁴. Использование вместо спирта ортомуравиного эфира позволило получить пентафторбензальдиэтилацеталь с высоким выходом⁶⁹.

Пентафторбензальдегид в отличие от нефторированного аналога весьма склонен к галоформному распаду; в условиях реакции Канниардо он расщепляется с образованием пентафторбензола и муравьиной кислоты^{16, 86}. Подобное же превращение претерпевают в щелочной среде 4-Х-тетрафторбензальдегиды⁶⁴, а также полифторзамещенные ароматические кетоны^{16, 38, 45, 71}. Среди последних наиболее реакционноспособным является декафторбензофенон, распадающийся при действии 10%-ной KOH при комнатной температуре⁷¹.



Механизм расщепления полифторароматических карбонильных соединений, по всей вероятности, аналогичен предлагавшемуся ранее для реакции распада неенолизирующихся кетонов в щелочной среде⁸⁷:



Повышенная склонность полифторзамещенных ароматических кетонов к расщеплению по сравнению с нефторированными аналогами может быть объяснена более высокой электрофильностью атома углерода карбонильной группы, а также возможностью отщепления устойчивого пентафторфенильного аниона. Относительная легкость распада декафторбензофенона очевидно обусловлена энергетической выгодностью стадии (2) вследствие пространственной напряженности промежуточного аниона (1), а также обозначенного на схеме стрелками смещения электронов под влиянием двух электроноакцепторных пентафторфенильных групп.

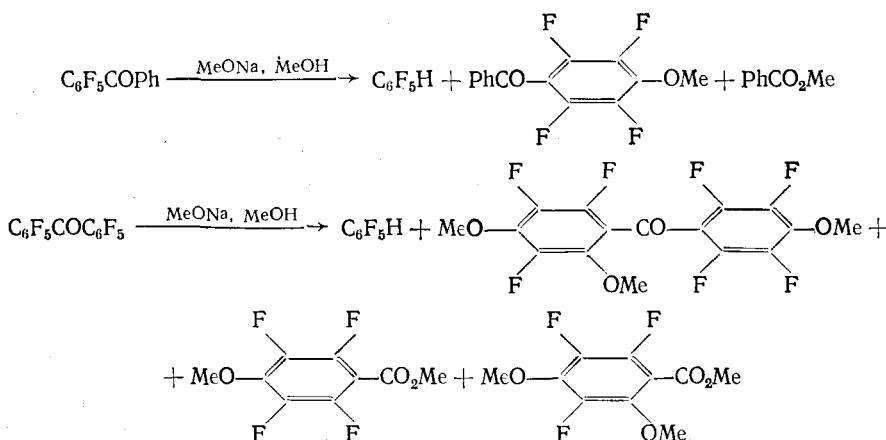
Направление реакции расщепления определяется относительной устойчивостью карбанионов, являющихся потенциальными уходящими группами. Подробный анализ продуктов реакции расщепления полифторзамещенных жирноароматических кетонов, проведенный в ³⁸ (см. таблицу), подтверждает эту точку зрения. Относительная стабильность анионов, соответствующих образующимся углеводородам, убывает в ряду ^{8, 38}: $\text{CCl}_3^- > \text{C}_6\text{F}_5^- > \text{CF}_3^- > \text{C}_6\text{H}_5^-$.

Реакция галоформного распада очень характерна для полифторороматических карбонильных соединений и протекает в присутствии не только водной щелочи, но и других заряженных нуклеофилов. Возможно, именно этот процесс является причиной низкого выхода 4-метокси-

Галоформный распад фторзамещенных жирноароматических кетонов (4 N KOH , кипячение, 4 час)³⁸

Исходный кетон	Продукты реакции	
	углеводород	кислота
C_6F_5COMe	C_6F_5H	$MeCO_2H$
$C_6F_5COCH_2Br$	C_6F_5H	$BrCH_2CO_2H$
$C_6F_5COCHCl_2$	C_6F_5H	Cl_2CHCO_2H
$C_6F_5COCF_3$	C_6F_5H	CF_3CO_2H
$C_6F_5COCl_3$	$CHCl_3$	$C_6F_5CO_2H$
$C_6H_5COCF_3$	CHF_3	$C_6H_5CO_2H$

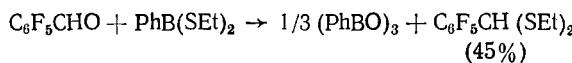
тетрафторбензальдегида, получаемого реакцией пентафторбензальдегида с метилатом натрия в метаноле⁶⁴. Пента- и десятифторбензофеноны в отличие от нефторированного аналога, устойчивого к длительному кипячению с метилатом натрия в метаноле, претерпевают в этой среде при комнатной температуре превращения двоякого рода: нуклеофильное замещение атомов фтора на метоксигруппы и расщепление с выбросом пентафторфенильного остатка и образованием метиловых эфиров бензойной и пентафторбензойной кислот^{36, 89}.



Для того чтобы уменьшить степень протекания второго процесса и повысить выход метоксизамещенных кетонов, не следует допускать присутствия в реакционной смеси избытка метилата натрия⁶².

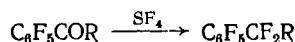
3. Реакции с соединениями серы

Пентафторбензальдегид образует бисульфитное соединение при встряхивании с насыщенным раствором бисульфита натрия¹⁶. Его эквимолярная смесь с тиофенолом в ацетоне дает кристаллический полутиоацеталь, частично диссоциирующий при растворении в четыреххлористом углероде или ацетоне на исходные компоненты⁶⁴. В то же время, согласно данным⁹⁰, пентафторбензальдегид, подобно нефтотиорированному аналогу не реагирует заметным образом с 1-пропилмеркаптаном в растворе хлористого метиlena в отсутствие кислоты; добавление последней приводит к образованию тиоацетала. Диэтилтиоацеталь получен из пентафторбензальдегида реакцией с этилмеркаптаном в присутствии концентрированной HCl⁶⁴ или с фенил-ди(этилтио)бораном⁹¹.



Известно несколько примеров нуклеофильного замещения фтора в пентафторбензальдегиде на серусодержащие остатки⁶⁴. Реакцией пентафторбензальдегида с гидросульфидом натрия в диметилформамиде (ДМФА) при 0° получен 4-меркаптотетрафторбензальдегид с выходом 61%. Реакция с тиофенолятом натрия в ДМФА идет с выделением тепла и замещением всех пяти атомов фтора на PhS-группы; в метаноле основным продуктом реакции является 4-фенилтиотетрафторбензальдегид (выход 68%)⁶⁴.

Взаимодействие полифторзамещенных ароматических альдегидов и кетонов с четырехфтористой серой приводит к замещению карбонильного кислорода на два атома фтора. Условия реакции зависят от строения исходного карбонильного соединения, причем введение в его молекулу электроноакцепторных групп приводит к снижению реакционной способности. Для проведения реакции с перфторкетонами необходима либо высокая температура, либо присутствие кислотных катализаторов. Эта реакция может служить методом получения труднодоступных полифторированных углеводородов, содержащих атомы фтора как в ароматическом ядре, так и в боковой цепи.



$\text{R}=\text{H}$, 140—170°, выход 51% ⁹² или 100°, HF, 80% ⁹³; $\text{R}=\text{Me}$, 115°, 79% ⁹³;

$\text{R}=\text{CF}_3$, 170°, HF, 85% ⁹³; $\text{R}=\text{Alk}_\text{F}$, 180°, AlF_3 , 90% ^{31,94};

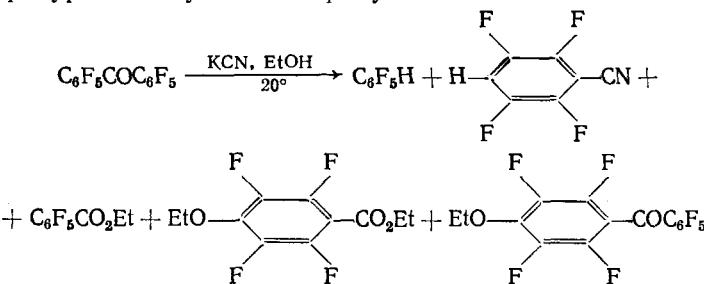
$\text{R}=\text{Ph}$, 180°, 40% ⁹⁵; $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$, 235°, 88% ⁹⁵.

4. Реакции с С-нуклеофилами

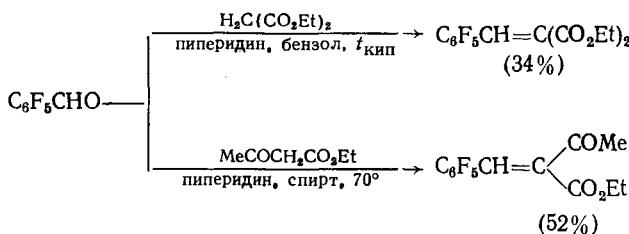
а) Реакции с псевдокислотами

Пентафторбензальдегид в отличие от нефторированного аналога не вступает в бензоиновую конденсацию с цианистым калием в водно-спиртовом растворе ⁸⁶. Его циангидрин получен с низким выходом при взаимодействии бисульфитного производного с NaCN в водном растворе ²⁰.

Полифторароматические кетоны в отличие от гексафторацетона, образующего устойчивые соли циангидринов при взаимодействии с цианидами натрия и калия в тетрагидрофуране ⁹⁶, не изменяются при кипячении с KCN в этом растворителе. В спирте реакция протекает по нескольким направлениям, основным из которых является галоформный распад исходного кетона, а также продукта замещения *para*-атома фтора в его молекуле на CN-группу. Нуклеофильной частицей, атакующей атом углерода карбонила, может быть в данном случае как цианидный ион, так и ион EtO^- . На присутствие последнего в реакционной смеси указывает образование соответствующих продуктов нуклеофильного замещения. Наиболее реакционноспособным из полифторароматических кетонов является декафторбензофенон, образующий с KCN в спирте при комнатной температуре сложную смесь продуктов ⁴¹:

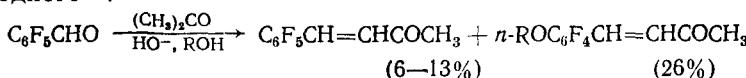


Полифторированные бензальдегиды вступают в альдольные реакции с соединениями, содержащими активные метильные либо метиленовые группы, проявляя при этом обычную или пониженную по сравнению со нефторированными аналогами реакционную способность. Пентафторбензальдегид реагирует с малоновым и ацетоуксусным эфирами в присутствии пиперидина в условиях более жестких, чем бензальдегид, образуя соответствующие α, β -ненасыщенные карбонильные соединения ⁹⁷.

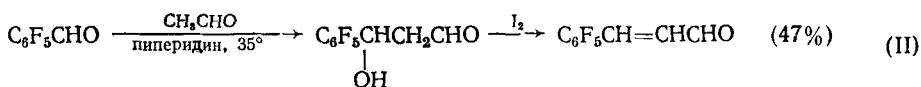


Взаимодействием 2,3,4,5-тетрафторбензальдегида с малоновой кислотой (в пиридине, в присутствии пиперидина) получена 2,3,4,5-тетрафторкоричная кислота¹⁹. В то же время из пентафторбензальдегида в подобных условиях получен первоначальный продукт конденсации (оксикислота), превращенный затем в 2,3,4,5,6-пентафторкоричную кислоту нагреванием с концентрированной H_2SO_4 ¹⁶.

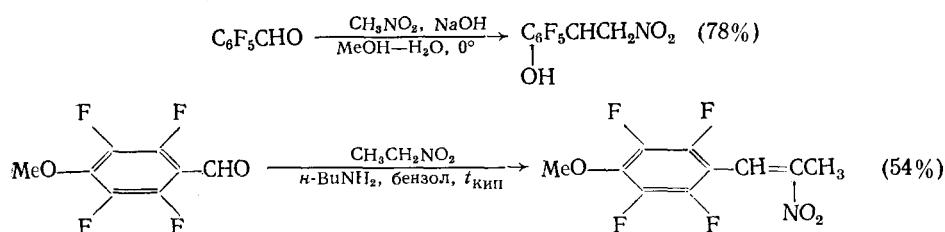
Пентафторбензальдегид не удалось ввести в реакцию Кляйзена — Шмидта с ацетоном и уксусным альдегидом в присутствии водной щелочи⁹⁷. В спиртовых растворах щелочей реакция с ацетоном приводит к небольшому выходу 2,3,4,5,6-пентафторбензальцетона и его *n*-алкокси-производного⁹⁸:



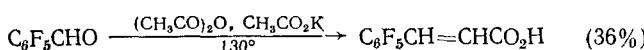
Конденсацию пентафторбензальдегида с ацетальдегидом удалось осуществить лишь в безводной среде, в присутствии пиперидина; при этом зафиксировано образование альдоля (II)⁹⁷:



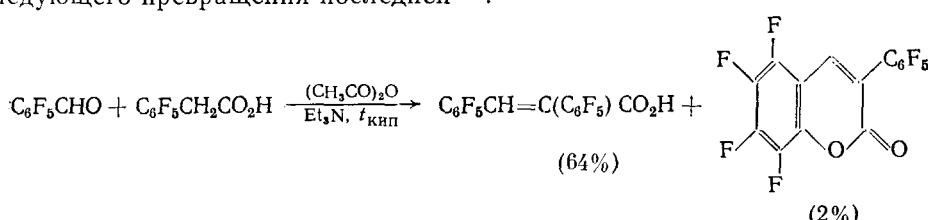
Повышенная устойчивость продуктов альдольного присоединения, полученных из пентафторбензальдегида, по всей вероятности, обусловлена электроноакцепторным влиянием пентафторфенильной группы, которое затрудняет дегидратацию вследствие повышения двоесвязанности и упрочнения связи C—O^{16, 97}. Аналогичным образом можно объяснить образование нитрозамещенных спиртов вместо нитроолефинов из пентафторбензальдегида и нитроалканов при проведении реакции в водно-спиртовой щелочи при 0°^{34, 99, 100}. Для получения нитроолефинов необходимы более жесткие условия реакции²³.



Пентафторбензальдегид успешно введен в реакцию Перкина¹⁶:

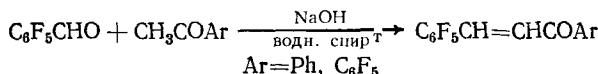


Взаимодействием с 2,3,4,5,6-пентафторфенилуксусной кислотой получена декафтор- α -фенилкоричная кислота с примесью 3-пентафторфенил-5,6,7,8-тетрафторкумарины, являющегося, по-видимому, продуктом последующего превращения последней¹⁰¹:



Описана конденсация полифторированных бензальдегидов с роданием¹⁸ и гиппуровой кислотой¹⁰²⁻¹⁰⁴. Из пентафторбензальдегида и 2,3,4,5,6-пентафторфенилацетонитрила в диметоксиэтане в присутствии KF получена сложная смесь продуктов¹⁰⁵.

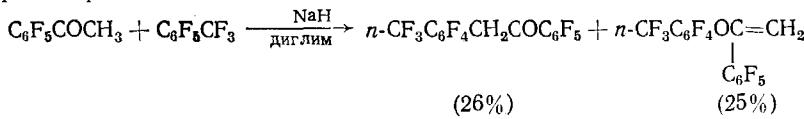
Реакция пентафторбензальдегида с ацетофеноном в водно-спиртовой щелочи приводит к образованию 2,3,4,5,6-пентафторбензальацетофенона^{27, 97}. В качестве метиленового компонента может выступать пентафторацетофенон; концентрация щелочи при этом не должна превышать 1,5% во избежание последующего галоформного распада декафторбензальацетофенона на пентафторбензол и пентафторкоричную кислоту.



Конденсация пентафторацетофенона с ароматическими альдегидами может протекать в присутствии сильной протонной кислоты; однако в этом случае сопровождается она взаимодействием образующихся бензальцацетофенонов с исходным кетоном, приводящим к образованию пентафторфенилзамещенных пирилиевых солей¹⁰⁶.

Известно использование пентаафторацетофенона в качестве метиленового компонента в реакциях конденсации с эфирами ароматических и алифатических кислот^{28, 107, 108}.

Основываясь на общих представлениях о механизме реакции карбонильных соединений с С—Н-кислотами¹⁰⁹, можно полагать, что в качестве промежуточных продуктов описанных выше реакций пентаафторацетофенона, независимо от среды, выступает его енольная форма, которая может образоваться под действием как основания, так и кислоты*. В¹¹¹ показано амбидентное поведение в реакции нуклеофильного замещения ароматического атома фтора енолят-аниона пентаафторацетофенона, полученного действием гидрида натрия в полярных аprotонных растворителях:



Енол пентафторацетофенона является, очевидно, промежуточным продуктом его бромирования в α -бромпентафторацетофенон ^{34, 38, 112}. В последнем, благодаря сильному электроноакцепторному влиянию пентафторбензоильной группы, атом брома приобретает в значительной степени характер положительно заряженного атома галогена и легко замещается на водород при действии разбавленной водной щелочи или иодистого натрия в спирте ¹¹². Этим же обусловлено отличное от нефторированного аналога поведение α -бромпентафторацетофенона в реакциях с Na-ацетоуксусным эфиром в эфирной среде ¹¹², а также с растворами метилата натрия или фторида калия в метаноле ¹¹³.

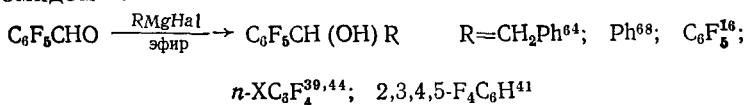
б) Реакции с металлоорганическими соединениями

Магнийорганический синтез с использованием карбонильных соединений играет чрезвычайно важную роль в химии полифторароматических соединений. Очень широкое распространение получили реакции по-

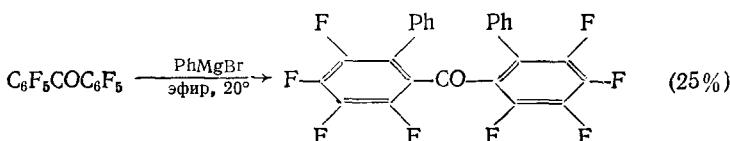
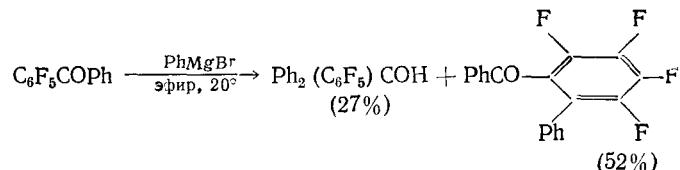
* Аномальное течение реакции пентафторацетофенона с реагентом Вильсмайера обусловлено, по-видимому, влиянием *ортоп*-расположенных атомов фтора¹¹⁹.

лифтторфенилмагнийгалогенидов с нефторированными карбонильными соединениями^{1, 114}. В то же время чрезвычайно мало известно о взаимодействии полифторароматических карбонильных соединений с реактивами Гриньера.

Пентафторбензальдегид реагирует с магнийорганическими соединениями обычным образом с образованием вторичных спиртов. В реакцию могут быть введены как алкил-, так и арилмагнийгалогениды, и среди последних — производные полифторгалогенбензолов. Описана также реакция 4-метокситетрафторбензальдегида с 2,3,4,5-тетрафторфенилмагнийбромидом⁴⁵.

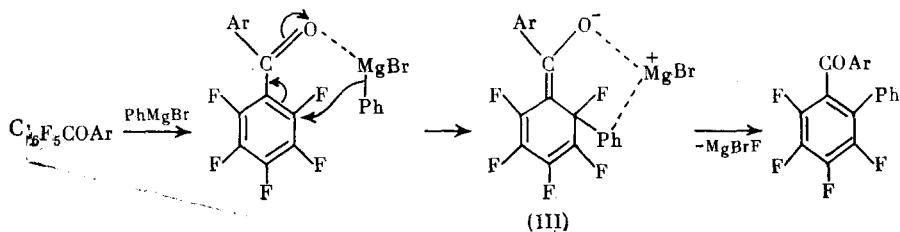


Взаимодействие полифторароматических кетонов с магнийорганическими соединениями является более сложным и неоднозначным. Тип превращения зависит от строения кетона и реактива Гриньера. Так, из декафторбензофенона и пентафторфенилмагнийбромида в тетрагидрофuranе получен *tris*(пентафторфенил)карбинол¹¹⁵. В то же время фенилмагнийбромид реагирует с полифторированными бензофенонами по двум направлениям: по карбонильной группе с образованием третичного спирта (и преимущественно) по пути замещения *ортого*-атома фтора на фенильную группу^{116, 117}. Из пентафторбензофенона в этих условиях получены дифенил(пентафторфенил)карбинол и 2-фенил-3,4,5,6-тетрафторбензофенон. В случае декафторбензофенона наблюдается отщепление более 70% F⁻ и образование сложной смеси продуктов, в ИК-спектре которой содержатся полосы поглощения C=O- и OH-групп и из которой выделен 2,2-дифенилоктафторбензофенон¹¹⁷.

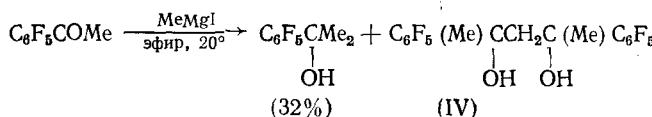


Пентафторацетофенон реагирует с фенилмагнийбромидом без отщепления F⁻ с образованием 1-фенил-1-пентафторфенилэтанола, а октафторацетофенон образует сложную смесь продуктов¹¹⁷.

Реакция замещения *ортого*-атома фтора в полифторбензофенонах на фенильный остаток обусловлена, по всей вероятности, двумя факторами: пониженной реакционной способностью карбонильной группы в них по отношению к фенилмагнийбромиду, что вызвано наличием двух (или четырех) *ортого*-атомов фтора, а также чрезвычайно высокой нуклеофильной подвижностью последних. Направленная *ортого*-ориентация процесса указывает на реализацию в переходном состоянии циклического комплекса типа (III) с участием C=O-группы кетона и молекулы PhMgBr¹¹⁶. Этому способствует использование в качестве растворителя малополярного серного эфира.



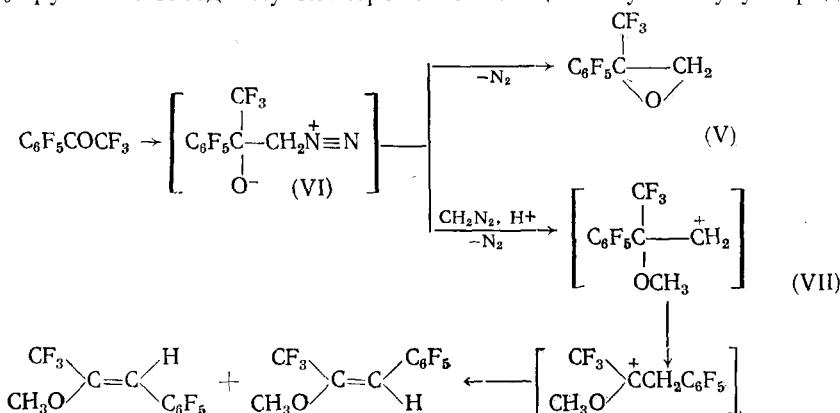
Метилмагнийиодид, реакции которого по карбонильной группе проявляют меньшую чувствительность к стерическим затруднениям¹¹⁸, реагирует с полифторбензофенонами, а также с октафторацетофеноном преимущественно по карбонильной группе с образованием третичных спиртов^{117, 119}. Реакция же пентафторацетофенона с метилмагнийиодидом усложняется альдольной конденсацией. Выделенный диол (IV) является продуктом взаимодействия промежуточно образующегося альдоля с реагентом.



Взаимодействие полифторароматических карбонильных соединений с литийорганическими соединениями изучено мало. Показано лишь, что полифторированные ароматические кетоны реагируют с пентафторфениллитием по карбонильной группе с образованием третичных спиртов^{120–122}. Можно полагать, что их взаимодействие с другими литийорганическими соединениями будет осложнено реакцией замещения атомов фтора.

в) Реакции с диазометаном

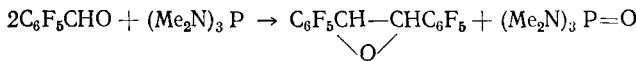
Ацетофенон реагирует с диазометаном с заметной скоростью только в присутствии кислотного катализатора¹²³. Пентафторацетофенон также не изменяется при проведении реакции в эфире при комнатной температуре без добавления катализатора¹²⁴. Октафторацетофенон, подобно полифторалифатическим кетонам¹²⁵, легко реагирует с диазометаном в эфирном растворе при 0°, нацело превращаясь в смесь веществ, основным компонентом которой является окись 1-трифторметил-1-пентафторфенилэтилена (V)¹²⁴. Кроме того, из смеси выделены геометрические изомеры 1-трифторметил-1-метокси-2-пентафторфенилэтилена. Они не являются продуктами превращения окиси (V), поскольку установлено, что она устойчива к действию диазометана при комнатной температуре. Процесс их образования можно представить следующей схемой, включающей стадии метилирования промежуточной частицы (VI) и последующей перегруппировки карбоневого иона (VII) путем перемещения C₆F₅-группы к соседнему электрононенасыщенному атому углерода:



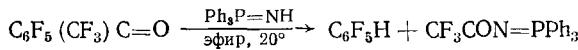
Возможность такого перемещения подтверждена на примере кислотно-катализируемого превращения декафтордифенилацетальдегида в декафтордезоксибензоин³³.

5. Реакции с соединениями фосфора

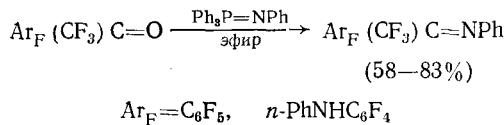
Пентафторбензальдегид, подобно другим ароматическим альдегидам, содержащим электроноакцепторные заместители¹²⁶, легко реагирует с *трикс*(диметиламино)фосфином, давая смесь диастереомерных окисей декафторстильбена³³:



Трифенилфосфинимин вызывает галоформный распад октафторацетофенона в эфире при комнатной температуре⁷¹:

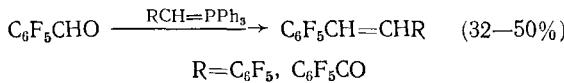


Подобную реакцию наблюдали в¹²⁷ при попытке получения имина нитроперфторацетона. Взаимодействие октафторацетофенона, а также 4-анилиногептафторацетофенона с трифенилфосфин-N-фенилимином, обладающим меньшей нуклеофильностью, чем $Ph_3=NH$, привело к образованию их анилов⁷¹:



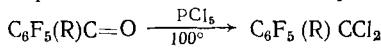
Пентафторацетофенон и пентафторбензофенон не реагируют с трифенилфосфин-N-фенилимином при кипячении в эфире. Декафторбензофенон образует с ним очень сложную смесь продуктов, из которой был выделен с небольшим выходом *n*-анилинонафтобензофенон⁷¹. На способность трифенилфосфин-N-фенилимина нуклеофильно замещать фтор указывалось ранее в¹²⁸.

Пентафторбензальдегид образует с пентафторфенил- и пентафторбензоилметилентрифенилфосфоранами соответствующие продукты реакции по карбонильной группе^{129, 130}:



Попытка осуществить реакцию Виттига полифторароматических кетонов с метилентрифенилфосфораном привела к их галоформному распаду⁷¹.

Пятихлористый фосфор реагирует с пентафторбензальдегидом и октафторацетофеноном с образованием соответствующих дихлоридов:



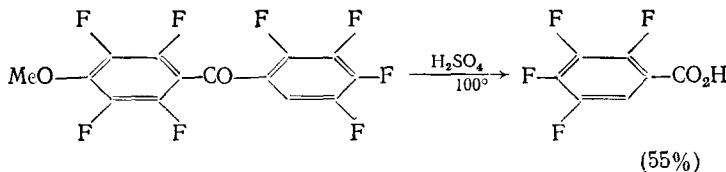
$R=H$, выход 100%¹⁶;

$R=CF_3$, выход 87%³⁸

В работе¹³¹ отмечалась устойчивость декафторбензофенона к действию PCl_5 в жестких условиях.

6. Реакции окисления

Известно всего несколько примеров окисления полифторзамещенных бензальдегидов до соответствующих кислот. Пентафторбензальдегид гладко окисляется в пентафторбензойную кислоту кислородом при 110°¹⁶. Окисление может проводиться действием бихромата калия или натрия в серной кислоте при 100°. Этот метод удобен и может использоваться для preparативного получения полифторбензойной кислоты¹³², а также для окисления других полифторбензальдегидов^{19, 69} или их диацеталей⁶⁹. В⁴⁵ показано, что *n*-метокси-2,2',3,3',4,5,5',6-октафторбензофенон подвергается окислительному расщеплению с образованием 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислоты при нагревании с концентрированной H₂SO₄ при 100°.

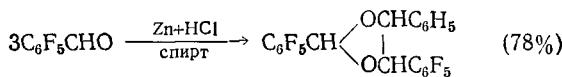


7. Реакции восстановления

Реакции восстановления полифторароматических карбонильных соединений протекают в обычных условиях, однако в ряде случаев осложняются побочными процессами.

Полифторбензальдегиды восстанавливаются до соответствующих спиртов кипячением с никелем Ренея в спирте⁶⁴, а также алюмогидридом лития в эфире при 20°^{16, 22}. Реакцией декафторбензофенона с LiAlH₄ получен с малым выходом декафторбензидрол¹³¹. При использовании этого метода восстановления для полифторароматических карбонильных соединений следует иметь в виду, что реакция может сопровождаться замещением *ортого*-атома фтора на водород⁴².

Восстановление декафторбензофенона иодистоводородной кислотой в присутствии красного фосфора при 170—200° дало *бис*(пентафторфенил)метан¹³¹. Водород в момент выделения (Zn+MeCO₂H) восстанавливает этот кетон в декафторбензидрол, а пентафторбензофенон — в соответствующий пинакон⁴⁰. Восстановление пентафторбензальдегида металлическим цинком с соляной кислотой в спирте привело к образованию не ожидаемого декафторгидробензоина, а его ацетала с исходным альдегидом⁸⁶:

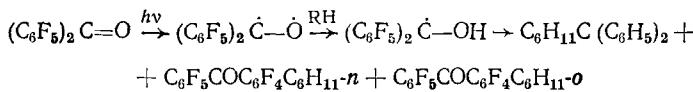


Фотовосстановление ароматических кетонов является удобным preparативным методом синтеза пинаконов. Способность карбонильных соединений подвергаться фотовосстановлению зависит главным образом от природы низшего триплетного состояния и его энергии. Для декафторбензофенона, как и для его нефторированного аналога, характерна высокая эффективность интеркомбинационной конверсии и низшим по энергии является *n, π**-триплетное состояние¹³³. Его энергия в полярных и неполярных средах близка к энергии соответствующего возбужденного состояния бензофенона.

Первоначальные стадии фотохимического превращения декафторбензофенона, включающие отрыв от среды атома водорода и образование кетильного радикала, аналогичны реакциям бензофенона, однако

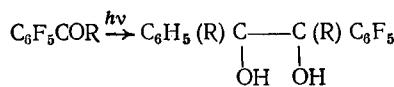
протекают значительно быстрее благодаря более высокой поляризации заряда триплетного состояния, которая обусловлена индукционным влиянием атомов фтора. Спектр ЭПР радикала, полученного УФ-облучением декафторбензофенона в спиртовой среде при 80° в кювете ЭПР-спектрометра, описан в¹³⁴ и полностью совпадает с рассчитанным. Добавление к облучаемому раствору метилата натрия позволило авторам¹³⁵ наблюдать ЭПР-спектр соответствующего анион-радикала. О неудачных попытках получения последнего сообщалось ранее в работах^{136, 137}.

Кетильные радикалы, генерированные облучением декафторбензофенона в циклогексане, подвергаются реакциям рекомбинации и радикал-радикального ароматического замещения, давая третичный спирт и циклогексиленонафтобензофеноны¹³³:



В отличие от нефтотирированного аналога декафторбензофенон не образует перфторинакона (VIII) при облучении в углеводородной среде^{40, 133} или изопропиловом спирте даже в присутствии восстановителей¹³⁸⁻¹⁴⁰. Очевидно, димеризация кетильных радикалов затруднена вследствие отталкивания диполей связей C_{opto}-F, а также из-за сдвига плотности неспаренных электронов в кольце за счет акцепторного влияния атомов фтора.

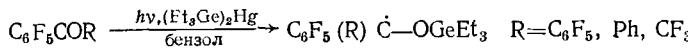
Пинакон (VIII) получен при фотолизе раствора декафторбензофенона в перфторметилциклогексане, содержащем изопропиловый спирт¹⁴¹. Он неустойчив и разлагается в спиртах с образованием декафторбензофенона и декафторбензидрола; в эфире и углеводородах этот процесс протекает значительно медленнее. Пинаконы (IX), (X), полученные фотовосстановлением октафторацетофенона¹⁴² и пентафторбензофенона⁴⁰, являются устойчивыми соединениями.



(VIII), R=C₆F₅ (в C₇F₁₄); (IX), R=Ph (в *n*-гексан-изо-PrOH),

(X), R=CF₃ (в изо-PrOH)

В¹⁴³ показана возможность образования радикалов типа кетильного при совместном облучении полифторированных ароматических кетонов и бис(триэтилгермил)ртути в бензольном растворе:



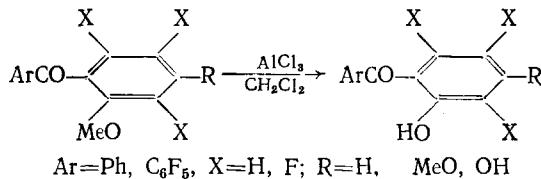
Исследование фотолиза пентафторбензальдегида в парах показало, что он аналогично бензальдегиду подвергается декарбонилированию с образованием пентафторбензола и окиси углерода по реакциям внутримолекулярного элиминирования (4) и радикального разложения (5). Предполагается участие как синглетного, так и триплетного возбужденного состояния¹⁴⁴:



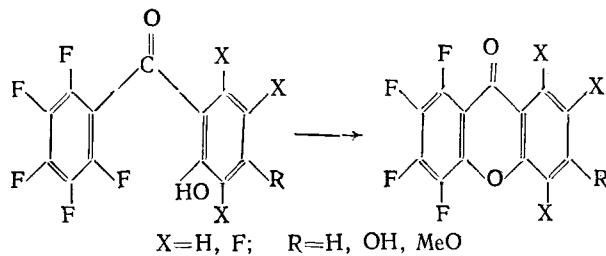
IV. *o*-ОКСИ- И *o*-АМИНОЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

В химии полифторированных ароматических и гетероциклических соединений важную роль играют реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения фтора, позволяющие получать различного рода полифторбензогетероциклы^{44,5}. Известно использование для этой цели *o*-окси- и *o*-аминозамещенных полифторбензофенонов, методы получения и реакции циклизации которых будут рассмотрены в данном разделе.

Получение 2-оксиполифторбензофенонов реакций нуклеофильного замещения атома фтора на оксигруппу либо на метоксигруппу с последующим деметилированием затрудняется вследствие галоформного расщепления полифторароматических кетонов. Так, выход 2,4-диметокси-3,5,6-трифторбензофенона при реакции пентафторбензофенона с метилатом натрия в метаноле чрезвычайно мал³⁶. Препаративно более удобным представляется метод, основанный на взаимодействии пентафторфенилмагнийбромида с *ортого*-метоксизамещенными карбонильными соединениями. Деметилирование *o*-метоксибензофенонов легко достигается действием безводного хлористого алюминия в хлористом метилене³⁶:

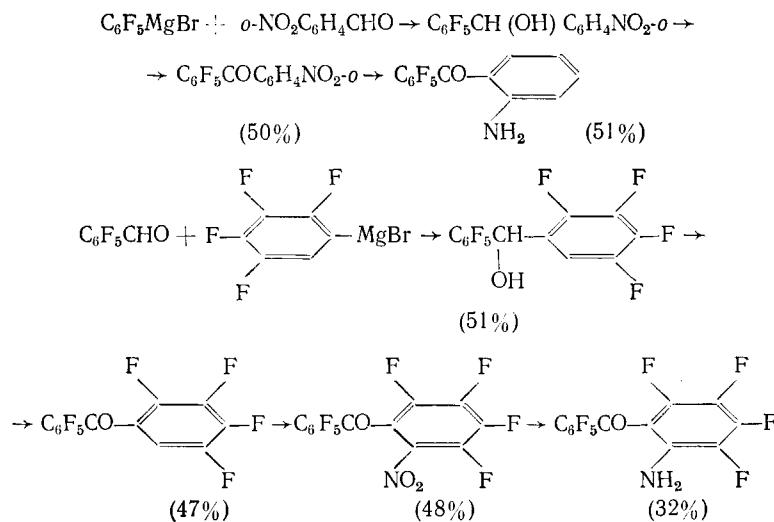


Для 2-оксиполифторбензофенонов методами ИК-, УФ- и ПМР-спектроскопии установлено наличие внутримолекулярной водородной связи, по прочности сравнимой с водородной связью в нефтотирированных аналогах⁴⁹. Они легко вступают в реакцию внутримолекулярного нуклеофильного замещения фтора, образуя полифторзамещенные ксантоны. Значительно более мягкие по сравнению с 2-окси-2-Hal-бензофенонаами^{14,6} условия циклизации, частично протекающей при простом растворении в водном растворе щелочи или в полярных растворителях типа ДМФА, обусловлены высокой нуклеофильной подвижностью атомов фтора в полифторароматических кетонах. Полифторксантоны получены с высокими выходами при кипячении 2-оксиполифторбензофенонов с безводным KF в ацетоне или при действии прокаленного поташа в ДМФА при комнатной температуре³⁶:

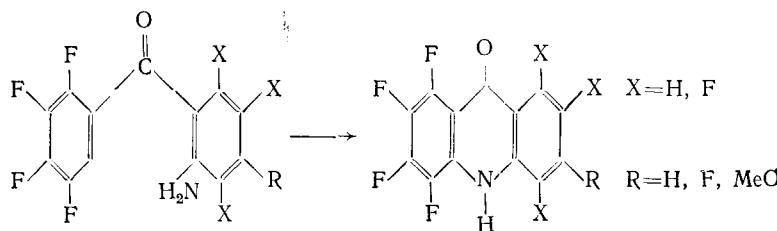


Реакции полифторированных ароматических кетонов с водным раствором аммиака и алифатическими аминами в органических растворителях приводят к предпочтительному замещению *пара*-атома фтора^{48, 77} и вследствие этого не могут быть использованы в качестве метода получения *ортого*-аминозамещенных кетонов. Для их синтеза использовалась

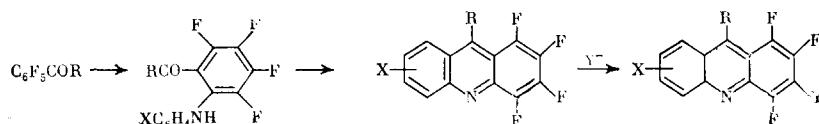
реакция восстановления соответствующих нитросоединений, полученных, в свою очередь, исходя из ароматических карбонильных соединений и полифторфенилмагнийбромидов по приведенным ниже схемам^{41, 43, 45}:



2-Аминополифторбензофеноны превращены в полифторированные акридины электролитическим окислением либо нагреванием с KF в безводном ДМФА^{41, 45}:



Представленные выше методы получения полифторированных производных акридина не могут иметь препаративного значения ввиду их многостадийности и ограниченности применения. Более перспективный подход продемонстрирован в работах^{80, 81, 147, 148}. Он включает в качестве первой стадии реакцию нуклеофильного замещения *ортого*-атома фтора в полифторароматических карбонильных соединениях на ариламиногруппу и позволяет получать большой набор полифторзамещенных акридинов, исходя из доступных полифторароматических соединений:



Таким образом, химические свойства полифторзамещенных ароматических альдегидов и кетонов в значительной степени отличны от свойств нефторированных аналогов. Наличие в их молекуле нескольких электроноакцепторных атомов фтора не только изменяет реакционную способность этих соединений по отношению к нуклеофильным реаген-

там, но и значительно усложняет протекание реакций за счет легкости галоформного распада с выбросом относительно устойчивого полифторфенильного аниона, а также возможности нуклеофильного замещения одного или нескольких атомов фтора. Это многообразие химических превращений полифторароматических карбонильных соединений и их сравнительная доступность обусловливают постоянный интерес к ним исследователей и открывают широкие возможности для синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. H. Ворожцов-мл.*, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 15, 52 (1970).
2. *G. G. Yakobson, V. M. Vlasov*, Synthesis, 1976, 652.
3. *L. S. Kобрин*, Fluor. Chem. Revs, 7, 1 (1974).
4. *V. E. Платонов, G. G. Yakobson*, Synthesis, 1976, 374.
5. *R. Bolton, G. H. Williams*, Advances in Free-Radical Chemistry, v. 5, ed. *G. H. Williams*, Elek Science, London, 1975, p. 1.
6. *Л. С. Кобрин*, Успехи химии, 46, 660 (1977).
7. *В. М. Власов, Г. Г. Якобсон*, Там же, 43, 1642 (1974).
8. *R. Filler*, Fluor. Chem. Revs, 8, 1 (1978).
9. *P. H. Gore*, Friedel-Crafts and Related Reactions, v. 3, ed. *G. A. Olah*, Intersc. Publ., N. Y.—London—Sydney, 1, 1964, pt. 1, p. 1.
10. *C. A. Аничкина, В. А. Бархаши, Н. Н. Ворожцов-мл.*, Ж. общ. химии, 38, 2493 (1968).
11. *В. А. Коптиюк, Б. И. Мокроусов, А. Н. Резухин*, Ж. орг. химии, 4, 662 (1968).
12. *G. A. Olah, S. Kobayashi*, J. Am. Chem. Soc., 93, 6964 (1971).
13. *Г. Г. Фурин, Г. Г. Якобсон*, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1974, № 2, вып. 1, 78.
14. *Yu. Pozdnyakovich, V. D. Steingarts*, J. Fluor. Chem., 4, 317 (1974).
15. *Г. Г. Фурин, Л. Н. Щеголева, Г. Г. Якобсон*, Ж. орг. химии, 11, 1290 (1975).
16. *A. K. Barbour, M. W. Buxton, P. L. Coe, R. Stephens, J. C. Tatlow*, J. Chem. Soc., 1961, 808.
17. *Н. Н. Ворожцов-мл., В. А. Бархаши, Н. Г. Иванова, С. А. Аничкина, О. И. Андреевская*, ДАН СССР, 159, 125 (1964).
18. *M. D. Castle, R. G. Plevey, J. C. Tatlow*, J. Chem. Soc., 1968C, 1225.
19. *L. J. Belf, M. W. Buxton, J. F. Tilney-Basset*, Tetrahedron, 23, 4719 (1967).
20. *E. Nield, R. Stephens, J. C. Tatlow*, J. Chem. Soc., 1959, 166.
21. *P. L. Coe, R. Stephens, J. C. Tatlow*, Там же, 1962, 3227.
22. *R. Filler, E. W. Choe*, J. Am. Chem. Soc., 91, 1862 (1969).
23. *W. L. White, R. Filler*, J. Chem. Soc., 1971C, 2062.
24. *A. E. Jukes, H. Gilman*, J. Organomet. Chem., 17, 145 (1969).
25. *A. F. Webb, H. Gilman*, Там же, 20, 281 (1969).
26. *A. E. Jukes, S. S. Dua, H. Gilman*, Там же, 21, 241 (1970).
27. *R. Filler, V. D. Beaucaire, H. H. Kang*, J. Org. Chem., 40, 935 (1975).
28. *R. Filler, J. S. Rao, A. Biezais, F. N. Miller, V. D. Beaucaire*, Там же, 35, 930 (1970).
29. *M. Schmeisser, M. Weidenbruch*, Chem. Ber., 100, 2306 (1967).
30. *R. D. Chambers, J. A. Cunningham*, J. Chem. Soc., 1967C, 2185.
31. *P. L. Coe, A. Whittingham*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, 917.
32. *R. D. Chambers, D. J. Spring*, J. Chem. Soc., 1968C, 2394.
33. *R. Filler, Y. S. Rao*, J. Org. Chem., 39, 3421 (1974).
34. *N. B. Chapman, K. Clarke, R. M. Pinder, S. N. Sawhney*, J. Chem. Soc., 1967C, 293.
35. *J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, M. E. Jones*, Там же, 1971C, 1343.
36. *Э. Г. Лубенец, Т. Н. Герасимова, Е. П. Фокин*, Ж. орг. химии, 7, 805 (1971).
37. *G. E. Ditchfield, A. E. Pedler*, J. Fluor. Chem., 10, 447 (1977).
38. *P. L. Coe, R. G. Plevey, J. C. Tatlow*, J. Chem. Soc., 1966C, 597.
39. *Т. Н. Герасимова, Т. Н. Василевская, В. А. Бархаши, Н. Н. Ворожцов-мл.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 450.
40. *R. Filler, H. H. Kang*, J. Org. Chem., 40, 1173 (1975).
41. *C. M. Jenkins, A. E. Pedler, J. C. Tatlow*, Tetrahedron, 27, 2557 (1971).
42. *Т. Н. Герасимова, Н. В. Семиколонова, Е. П. Фокин*, Ж. орг. химии, 14, 100 (1978).
43. *P. L. Coe, A. E. Jukes, J. C. Tatlow*, J. Chem. Soc., 1966C, 2020.
44. *Т. Н. Василевская, А. Г. Бадашкевеа, Т. Н. Герасимова, В. А. Бархаши, Н. Н. Ворожцов-мл.*, Ж. орг. химии, 6, 126 (1970).
45. *D. M. Owen, A. E. Pedler, J. C. Tatlow*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1975, 1380.
46. *J. P. Collman, N. W. Hoffman*, J. Am. Chem. Soc., 95, 2689 (1973).
47. *С. А. Аничкина, Г. Ф. Храмцова, В. А. Бархаши, Н. Н. Ворожцов-мл.*, Ж. общ. химии, 39, 1766 (1969).
48. *Т. Н. Герасимова, Э. Г. Локшина, В. А. Бархаши, Н. Н. Ворожцов-мл.*, Там же, 37, 1300 (1967).
49. *Э. Г. Лубенец*, Канд. дисс., НИОХ СО АН СССР, Новосибирск, 1971.

50. Т. Н. Герасимова, Э. Г. Лубенец, В. А. Бархаши, Ж. орг. химии, 8, 430 (1972).
51. В. В. Бровко, В. М. Власов, Л. И. Канин, Т. Д. Петрова, В. А. Соколенко, Г. Г. Якобсон, Там же, 11, 1042 (1975).
52. P. Sartori, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.*, 77, 1076 (1965).
53. P. Sartori, M. Weidenbruch, *Chem. Ber.*, 100, 3016 (1967).
54. M. Schmeisser, P. Sartori, M. Weidenbruch, Пат. ФРГ 1242208 (1965); С. А., 67, 73364 (1967).
55. В. Н. Одиноков, Г. Г. Якобсон, Н. Н. Ворожцов-мл., Ж. общ. химии, 37, 176 (1967).
56. Г. Г. Якобсон, В. Е. Платонов, Л. И. Канин, Авт. свид. СССР № 413772 (1972); Бюлл. изобрет., 1975, № 52, 167.
57. W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc., 92, 5419 (1970).
58. У. Шеппард, К. Шартс, Органическая химия фтора, «Мир», М., 1972, стр. 381.
59. D. B. Farmer, S. Walker, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 966 (1967).
60. M. J. Aroney, G. Cleaver, R. K. Pierens, R. J. W. Le Feuvre, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1976, 1854.
61. И. К. Коробейничева, А. К. Петров, В. А. Коптиюк, Атлас спектров ароматических и гетероциклических соединений, «Наука», Новосибирск, 1967, вып. 1.
62. R. D. Chambers, D. J. Spring, *Tetrahedron*, 25, 565 (1969).
63. G. A. Olah, J. K. Mo, *J. Org. Chem.*, 38, 2682 (1973).
64. E. V. Aroskar, P. J. N. Brown, R. G. Plevy, R. Stephens, *J. Chem. Soc., 1968C*, 1569.
65. N. P. Вии-Хои, G. Saint-Ruf, *Bull. soc. chim. France*, 1968, 661.
66. L. J. Belf, M. W. Buxton, G. Fuller, *J. Chem. Soc.*, 1965, 3373.
67. В. П. Петров, В. А. Коптиюк, Редк. способн. орг. соед., 3, вып. 1 (7), 135 (1966).
68. Т. Н. Герасимова, Н. В. Семиколенова, Е. П. Фокин, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1977, № 4, вып. 2, 142.
69. В. И. Высоцин, В. А. Бархаши, Н. Н. Ворожцов-мл., Ж. общ. химии, 39, 1607 (1969).
70. А. Т. Прудченко, В. А. Бархаши, Ж. орг. химии, 6, 727 (1970).
71. Т. Н. Василевская, Канд. дисс., НИОХ СО АН СССР, Новосибирск, 1971.
72. N. P. Gambaryan, E. M. Rokhlin, Yu. V. Zeifman, *Chen Ching-Yun, I. L. Knunians, Angew. Chem.*, 78, 1008 (1966).
73. C. G. Krespan, W. J. Middleton, *Fluor. Chem. Revs.*, 1, 145 (1967).
74. Г. С. Щеголева, Канд. дисс., НИОХ СО АН СССР, Новосибирск, 1971.
75. Г. С. Щеголева, В. А. Бархаши, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1971, № 14, вып. 6, 123.
76. R. Filler, A. E. Fiebig, *Chem. Commun.*, 1968, 606.
77. Л. С. Кобрина, Г. Г. Фурин, Г. Г. Якобсон, Ж. орг. химии, 6, 512 (1970).
78. П. П. Родионов, С. М. Шейн, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1971, № 7, вып. 3, 86.
79. С. М. Шейн, П. П. Родионов, Кинетика и катализ, 14, 1128 (1973).
80. Т. Н. Василевская, И. И. Батурина, М. И. Коллегова, Т. Н. Герасимова, В. А. Бархаши, Ж. орг. химии, 7, 1230 (1971).
81. Т. Н. Герасимова, Л. Л. Гелумбовская, И. И. Батурина, Е. П. Фокин, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1973, № 4, вып. 2, 88.
82. О. П. Шеремет, П. П. Родионов, С. М. Шейн, Там же, 1975, № 14, вып. 6, 71.
83. R. M. Acheson, *Acridines*, Intersci. Publ., N. Y., 1956, p. 39.
84. Т. В. Фоменко, Т. Н. Герасимова, Е. П. Фокин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 24, 92 (1979).
85. Г. П. Брендлин, Ю. Т. Мак-Би, Успехи химии фтора, т. 3—4, «Химия», Л., 1970, стр. 231.
86. Н. Н. Ворожцов-мл., В. А. Бархаши, Л. М. Бова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 362.
87. D. G. Davies, M. Derenberg, P. Hodge, *J. Chem. Soc.*, 1971C, 455.
88. K. J. Klabunde, D. J. Burton, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 5985 (1973).
89. Э. Г. Лубенец, Т. Н. Герасимова, В. В. Фуров, В. А. Бархаши, Ж. орг. химии, 6, 365 (1970).
90. L. Field, B. J. Sweetman, *J. Org. Chem.*, 34, 1799 (1969).
91. R. H. Cragg, J. P. N. Husband, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 6, 773 (1970).
92. R. H. Mohbs, *J. Fluor. Chem.*, 1, 361 (1972).
93. Б. Г. Оксененко, В. А. Соколенко, В. М. Власов, Г. Г. Якобсон, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1970, № 2, вып. 1, 102.
94. J. C. Tatlow, P. L. Coe, Англ. пат. 1102693 (1964); С. А., 69, 43602 (1968).
95. Е. П. Фокин, Т. Н. Герасимова, Т. Н. Василевская, И. И. Батурина, К. И. Матошина, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1971, № 9, вып. 4, 135.
96. T. Mill, J. O. Rodin, R. M. Silverstein, C. Woolf, *J. Org. Chem.*, 29, 3715 (1964).
97. Н. Г. Иванова, В. А. Бархаши, Н. Н. Ворожцов, Ж. общ. химии, 39, 1347 (1969).
98. B. Unterhalt, U. Pindur, *Arch. Pharm.*, 306, 589 (1973); С. А., 79, 136717 (1973).
99. В. П. Петров, В. А. Бархаши, Г. С. Щеголева, Т. Д. Петрова, Т. П. Савченко, Г. Г. Якобсон, ДАН СССР, 178, 864 (1968).

100. В. В. Петров, В. А. Бархаш, Ж. общ. химии, 39, 1615 (1969).
101. В. П. Молоснова, В. А. Бархаш, Н. Н. Ворожцов-мл., Там же, 39, 1774 (1969).
102. Г. В. Шишkin, В. П. Мамаев, Ж. общ. химии, 36, 660 (1966).
103. А. Т. Прудченко, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1970, № 14 (вып. 6), 95.
104. R. Filler, N. R. Ayyagari, W. Gustowski, H. H. Kang, J. Org. Chem., 34, 534 (1969).
105. В. М. Власов, Г. Г. Якобсон, Ж. общ. химии, 39, 2071 (1969).
106. В. М. Власов, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1971, № 4, вып. 2, 96.
107. J. F. Engel, C. C. Chappelow, J. Chem. Eng. Data, 16, 381 (1971).
108. C. C. Chappelow, J. F. Engel, Пат. США 3742062 (1970); С. А., 79, 78395 (1973).
109. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, «Мир», М., 1977, стр. 327.
110. В. М. Власов, Г. Г. Якобсон, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 893.
111. О. В. Захарова, В. М. Власов, Г. Г. Якобсон, Там же, 1974, 1670.
112. В. А. Бархаш, О. И. Андреевская, Н. Н. Ворожцов-мл., ДАН СССР, 166, 1343 (1966).
113. О. И. Андреевская, В. А. Бархаш, И. К. Коробейничева, Е. Д. Кривоусова, В. А. Соколенко, Г. Г. Якобсон, Л. М. Янькова, Ж. орг. химии, 6, 711 (1970).
114. S. C. Cohen, A. G. Massey, Advances in Fluorine Chemistry, v. 6, ed. J. C. Tallow, R. D. Peacock, H. H. Hyman, London, 1970, p. 83.
115. W. F. Beckert, III Int. Symp. on Fluorine Chemistry, Abstracts of Papers, Munhen, 1965, p. 200.
116. Т. Н. Герасимова, И. И. Батурина, Т. В. Фоменко, В. С. Черток, В. Ф. Коллегов, Е. П. Фокин, Ж. орг. химии, 10, 2166 (1974).
117. Г. Н. Герасимова, Т. В. Фоменко, Е. П. Фокин, Там же, 13, 1562 (1977).
118. Г. Н. Герасимова, Т. В. Фоменко, Е. П. Фокин, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1975, № 12, вып. 5, 106.
119. С. А. Позднякович, Канд. дисс., НИОХ СО АН СССР, Новосибирск, 1971.
120. Н. Н. Ворожцов-мл., В. А. Бархаш, Т. Н. Герасимова, Э. Г. Локшина, Н. Г. Иванова, Ж. общ. химии, 37, 1293 (1967).
121. Т. Н. Герасимова, А. Г. Бадашкевича, Э. Г. Лубенец, В. А. Бархаш, Н. Н. Ворожцов-мл., Ж. орг. химии, 5, 2199 (1969).
122. R. Filler, Chen-Shen Wang, M. A. McKinney, F. N. Miller, J. Am. Chem. Soc., 89, 1026 (1967).
123. H. O. House, E. J. Grubbs, W. F. Gannon, Там же, 82, 4099 (1960).
124. Т. Н. Василевская, Т. Н. Герасимова, Л. А. Казбаева, В. А. Бархаш, Ж. орг. химии, 6, 1645 (1970).
125. H. E. Simmons, D. W. Wiley, J. Am. Chem. Soc., 82, 2288 (1960).
126. V. Mark, Там же, 85, 1884 (1963).
127. Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунианц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 450.
128. Н. П. Гамбарян, Е. М. Рохлин, Ю. В. Зейфман, И. Л. Кнунианц, Там же, 1965, 749.
129. В. П. Молоснова, В. И. Высоцин, В. А. Бархаш, Н. Н. Ворожцов-мл., Там же, 1969, 146.
130. В. М. Власов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 15, 476 (1970).
131. Н. Н. Ворожцов-мл., В. А. Бархаш, С. А. Аничкина, ДАН СССР, 166, 598 (1966).
132. В. М. Власов, Г. Ф. Гребенщикова, А. Я. Львова, Г. Г. Якобсон, Синтезы фторорганических соединений, «Химия», М., 1973, стр. 168.
133. J. Dedinas, T. H. Regan, J. Phys. Chem., 76, 3926 (1972).
134. F. P. Sargent, M. G. Bailey, Canad. J. Chem., 51, 3211 (1973).
135. F. P. Sargent, M. G. Bailey, Там же, 49, 2350 (1971).
136. J. F. Brown, W. G. Williams, Trans. Faraday Soc., 64, 298 (1968).
137. S. V. Kulkarni, C. Trapp, J. Am. Chem. Soc., 92, 4809 (1970).
138. N. Filipescu, J. P. Pinion, E. L. Minn, Chem. Commun., 1970, 1413.
139. P. Margaretha, J. Gloor, K. Schaffner, Там же, 1974, 565.
140. G. Gauglitz, U. Kolle, J. Photochem., 4, 309 (1975).
141. J. Dedinas, J. Am. Chem. Soc., 95, 7172 (1973).
142. J. S. Chang, J. T. Price, A. J. Tomlinson, C. J. Willis, Canad. J. Chem., 50, 512 (1972).
143. Д. В. Гендин, О. Я. Круглая, Т. И. Вакульская, Л. П. Петухов, Н. С. Вязанкин, Ж. общ. химии, 47, 1427 (1977).
144. J. R. Majer, S.-A. M. A. Naman, J. C. Robb, Trans. Faraday Soc., 65, 1846 (1969).
145. G. G. Yakobson, T. D. Petrova, L. S. Kobrina, Fluor. Chem. Rev, 7, 115 (1974).
146. M. Kulka, J. Am. Chem. Soc., 76, 5469 (1954).
147. Т. Н. Герасимова, Н. В. Семиколенова, Н. А. Орлова, Т. В. Фоменко, Е. П. Фокин, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1975, № 14, вып. 6, 54.
148. Н. А. Орлова, Л. Л. Дмитриева, Т. Н. Герасимова, Е. П. Фокин, Там же, 1976, № 7, вып. 3, 109.