

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 уделено наиболее характерным для них реакциям с нуклеофильными реагентами. Рассмотрены особенности строения и реакционной способности полифторароматических монокарбонильных соединений, обусловленные наличием в их молекулах электроноакцепторных атомов фтора. Описаны методы получения и реакции *о*-окси- и *о*-аминозамещенных полифторароматических кетонов; рассмотрены некоторые аспекты их использования в синтезе полифторированных бензогетероциклов.

Библиография — 148 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

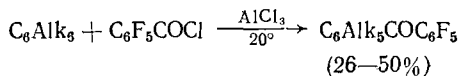
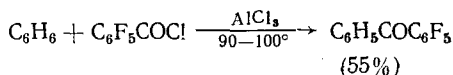
I. Введение	1057
II. Способы получения полифторароматических альдегидов и кетонов	1057
III. Химические свойства	1059
IV. <i>о</i> -Окси- и <i>о</i> -аминозамещенные полифторароматические кетоны	1074

### I. ВВЕДЕНИЕ

В течение двух последних десятилетий наблюдается интенсивное развитие химии полифторзамещенных ароматических соединений. В последние годы появился ряд обзоров, посвященных методам синтеза<sup>1,2</sup> и отдельным типам их реакций<sup>3-6</sup>, а также вопросам влияния полифторфенильного кольца на реакционную способность связанных с ним функциональных групп<sup>7,8</sup>. 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  $\text{Ar}_\text{F}\text{CHO}$  и  $\text{Ar}_\text{F}\text{COR}$ , содержащих  $\text{C}=\text{O}$ -группу, непосредственно связанную с полифторированным ароматическим кольцом. Полифторзамещенные бензойные кислоты и их производные в обзоре не рассматриваются.

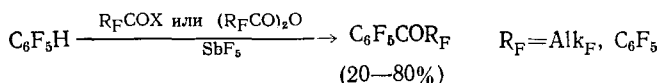
### II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Классический метод синтеза ароматических кетонов — ацилирование по Фриделю — Крафтсу<sup>9</sup> — 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 алкилбензолами<sup>10-12</sup>:

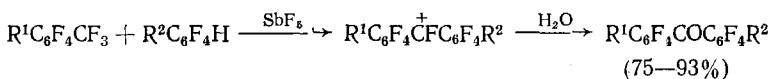


Alk=Me, Et

Реакции ацилирования пентафторбензола в присутствии хлористого алюминия протекают в жестких условиях и осложнены побочными процессами<sup>10</sup>; однако описано<sup>13</sup> получение декафторбензофенона и ряда полифторированных жирноароматических кетонов взаимодействием пентафторбензола с ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот в среде пятифтористой сурьмы.



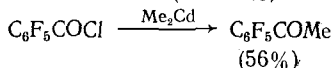
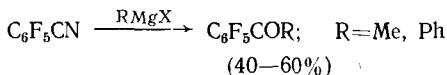
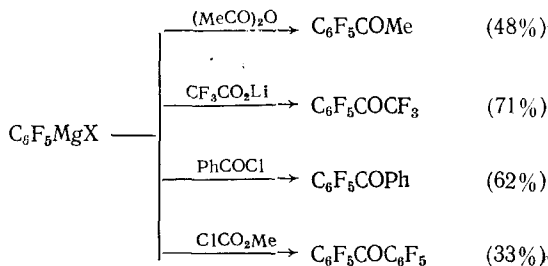
Полифторзамещенные бензофеноны получены также гидролизом солей  $\alpha$ -фтордиарилметильных катионов, синтезированных из частично фторированных ароматических углеводородов и трифторметилбензолов в среде пятифтористой сурьмы<sup>14, 15</sup>.



$\text{R}^1=\text{H}, \text{F}; \text{R}^2=\text{H}, \text{F}, \text{Me}$

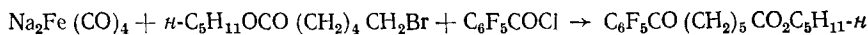
Наиболее распространенным методом получения полифторароматических альдегидов и кетонов является синтез на основе элементоорганических соединений. Пента- и тетрафторбензальдегиды получены из соответствующих полифторфенилмагниихалогенидов и N-метилформанилида с выходом 50—80%<sup>16—19</sup>. Попытки проведения реакции с этиловым эфиром муравьиной или ортомуравьиной кислот привели к значительному снижению выхода продукта<sup>16, 20</sup>. Вместо реактива Гриньяра успешно использовался пентафторфениллитий<sup>21—23</sup>.

Полифторзамещенные ароматические и жирноароматические кетоны обычно получают взаимодействием полифторфенильных производных металлов — магния, меди, кадмия и алюминия — с производными карбоновых кислот<sup>16, 17, 24—33</sup>. Примеров использования в таких реакциях полифторароматических карбонильных соединений или их аналогов крайне мало<sup>34—36</sup>.

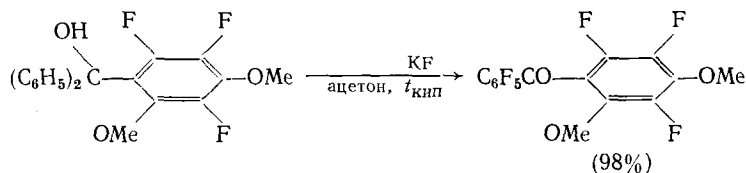


Препаративно важный вариант этого метода основан на взаимодействии бензальдегида или его замещенных с реактивами Гриньяра в сочетании с классической реакцией окисления образующихся при этом вторичных спиртов. В качестве окислителя обычно используется трехокись хрома в ледяной уксусной кислоте<sup>16, 37-43</sup>. Этим способом получены полифторированные бензо- и ацетофеноны, содержащие различные функциональные группы<sup>43-45</sup>.

Полифторзамещенные жирноароматические кетоны со сложнотерпеной и другими функциональными группами успешно синтезированы с помощью динатриевой соли гидрокарбонилла железа<sup>46</sup>:



Специфической реакцией образования полифторароматических кетонов является расщепление полифторполиарилкарбинолов в основной среде<sup>47-49</sup>. Использование в качестве основания безводного фторида калия обеспечивает однозначность и препаративную ценность процесса<sup>36, 50</sup>.



Для получения полифторароматических карбонильных соединений успешно применялся также ряд других методов, обычных в химии нефторированных аналогов. Пентафторбензальдегид получен из пентафторбензонитрила восстановлением двуххлористым оловом<sup>34</sup> или никелем Ренея<sup>35</sup>. Описано образование полифторзамещенных бензофенонов при окислении олефинов<sup>51</sup>, а также при термоллизе солей полифторбензойных кислот<sup>52-55</sup> или пентафторбензоилхлорида в присутствии солей щелочных металлов<sup>56</sup>.

### III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Замещение атомов водорода в ароматическом ядре карбонильного соединения на атомы фтора, обладающие высокой электроотрицательностью, приводит к изменению электронного характера ароматического кольца и свойств связанной с ним карбонильной группы. В полифторароматических карбонильных соединениях —I-эффект пентафторфенильной группы<sup>57, 58</sup> усилен вследствие нарушения копланарности молекул, которое затрудняет сопряжение карбонила с ароматическим кольцом. Для декафторбензофенона отмечалась затрудненность вращения  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы вокруг связи  $\text{C}_{\text{аром}}-\text{C}_{\text{C=O}}$ <sup>59</sup>. Определение дипольных моментов пентафторбензальдегида и пентафторацетофенона в растворах и сравнение их с рассчитанными выявило отклонение формильной и ацетильной групп от плоскости кольца (двугранный угол равен 28° и 58° соответственно), обусловленное в значительной степени кулоновским отталкиванием между атомами кислорода или метильной группой и атомами фтора<sup>60</sup>. Следует заметить, что молекулы нефторированных 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 кетонов<sup>61</sup>.

—/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 кислоте<sup>62</sup> и образует соответствующий оксикарбониевый ион в системе  $SbF_5-HF-SO_2ClF$ <sup>63</sup>.

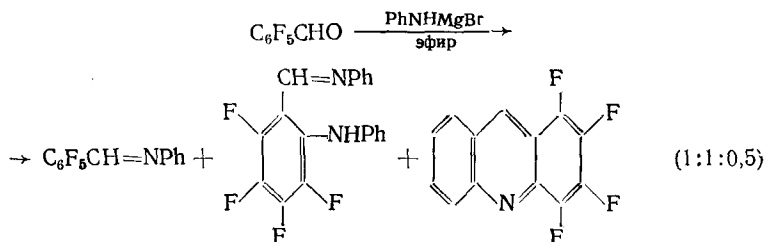
Наличие в молекуле полифторароматического карбонильного соединения полифторзамещенного арильного остатка не только трансформирует свойства карбонила, но и обуславливает возможность протекания реакции нуклеофильного замещения атомов фтора. Карбонильная группа оказывает активирующее влияние на этот процесс. 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

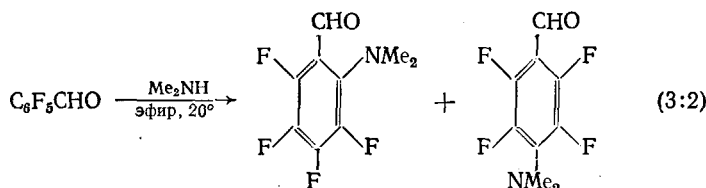
Взаимодействие ароматических альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями, являющееся важнейшим и наиболее изученным типом их превращения, обычно приводит к образованию производных по карбонильной группе. Реакции полифторароматических карбонильных соединений с N-нуклеофилами менее однозначны. В зависимости 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<sup>18-20, 34, 64, 65</sup>. При взаимодействии пентафторбензальдегида и нового реагента на карбонильную группу *O,N*-бис(трифторацетил)-гидроксиламина — получен пентафторбензонитрил с выходом 76%<sup>66</sup>.

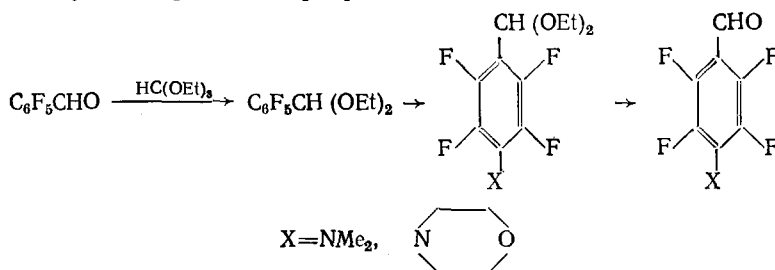
По отношению к первичным алифатическим и ароматическим аминам пентафторбензальдегид проявляет высокую реакционную способность по карбонильной группе. Он реагирует с этиламином в воде без отщепления ионов фтора с образованием *N*-(пентафторбензилиден)этиламина<sup>64</sup>. С анилином и весьма малоосновным пентафторанилином ( $pK_a = -0,28$ <sup>67</sup>) пентафторбензальдегид образует соответствующие основания Шиффа<sup>16, 17, 68</sup>. Взаимодействие с более нуклеофильным броммагnezиланилином приводит к образованию не только анила пентафторбензальдегида, но и продуктов его дальнейшего превращения<sup>68</sup>:



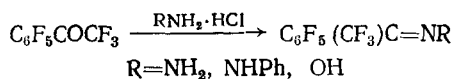
С диметиламином пентафторбензальдегид реагирует в эфирном растворе при комнатной температуре с замещением атома фтора на диметиламиногруппу<sup>64</sup>. Наблюдающаяся при этом предпочтительная *орто*-ориентация обусловлена, по всей вероятности, специфическим взаимодействием реагента с формильной группой.



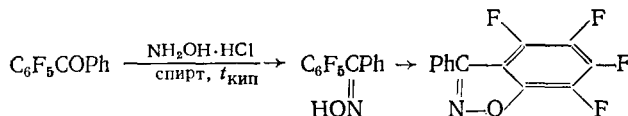
*пара*-Аминозамещенные тетрафторбензальдегиды могут быть получены обходным путем, через пентафторбензальдиэтилацеталь<sup>69</sup>:



2,3,4,5,6-Пентафторацетофенон \* проявляет по отношению к замещенным гидразинам реакционную способность, подобную таковой для нефторированного аналога<sup>34, 70</sup>. Октафторацетофенон, содержащий высокоэлектроотрицательную трифторметильную группу, бурно реагирует со свободным гидразином<sup>71</sup>. Однако в отличие от полифторарифатических кетонов<sup>72, 73</sup> он не образует при этом устойчивого геминального продукта присоединения, а подвергается галоформному распаду с отщеплением относительно стабильного пентафторфенильного аниона<sup>8</sup>. 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 хлоргидратами соответствующих оснований в водно-спиртовой среде<sup>71, 74</sup>.



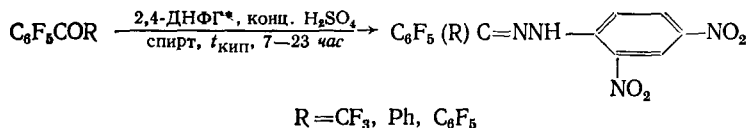
Аналогичным образом получены оксимы 2,3,4,5,6-пентафтор- и декафтор-дезоксibenзоннов<sup>75</sup>, а также оксим пентафторбензофенона. Последний неустойчив и подвергается самопроизвольной циклизации в производное оксазола<sup>16, 74</sup>:



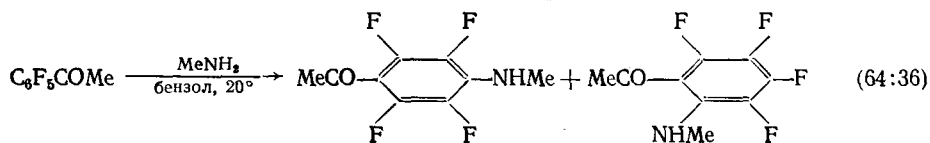
Полифторзамещенные бензофеноны реагируют с гидразином и фенилгидразином с замещением атома фтора на RNHNH-группу и не изме-

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

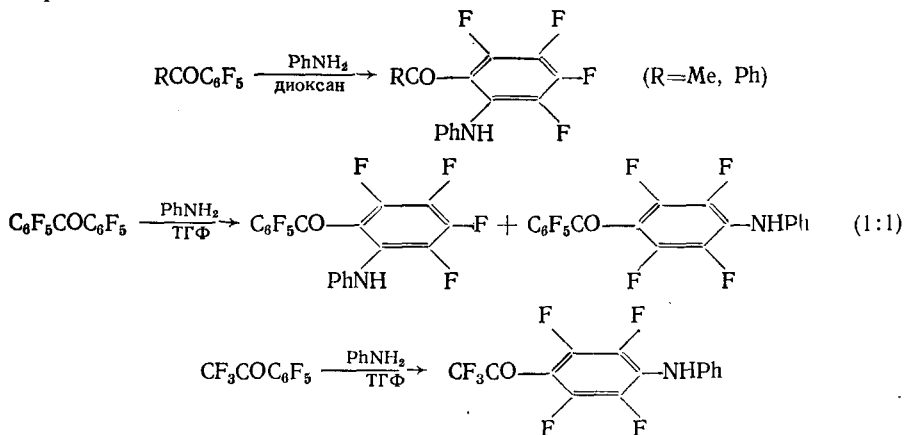
няются при длительном кипячении с их хлоргидратами в водно-спиртовом растворе<sup>39, 71</sup>. Отсутствие взаимодействия по карбонильной группе при реакции со свободными основаниями может быть объяснено влиянием ряда факторов, важнейшим среди которых, по-видимому, является стерический эффект *орто*-атомов фтора, затрудняющих подход нуклеофила к центральному атому углерода<sup>16, 71, 76</sup>. 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<sup>39, 71</sup>:



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<sup>48, 77-79</sup>. В полярной среде наблюдается преимущественная *пара*-ориентация, проведение же реакции в неполярном растворителе может приводить к повышению содержания в продукте *орто*-изомера<sup>77</sup>:



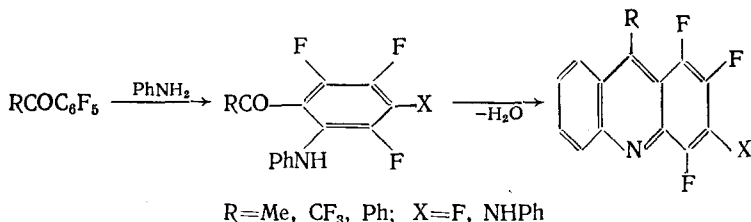
Взаимодействие полифторзамещенных ацето- и бензофенонов с ароматическими аминами в органических растворителях протекает в основном по пути замещения фтора на ариламиногруппу. Изомерный состав продукта реакции зависит от строения исходного кетона и от полярности среды<sup>80-82</sup>:



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

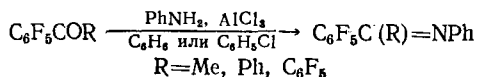
\* 2,4-Динитрофенилгидразин ( $(2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHNH}_2)$ ).

лифторзамещенные акридины, схема образования которых может быть представлена следующим образом <sup>80</sup>:



Обращают на себя внимание необычные условия внутримолекулярной циклизации *o*-анилинозамещенных кетонов, протекающей обычно в кислых средах <sup>83</sup>. Можно полагать, что в данном случае роль кислотного катализатора играют ионы PhNH<sub>3</sub><sup>+</sup>, образующиеся в результате нуклеофильного замещения фтора. В соответствии с этим добавление к реакционной смеси поташа предотвращает образование акридинов <sup>80, 81</sup>.

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 октафторацетофенона <sup>80</sup>. Недавно найден способ получения анилов из других кетонов этого ряда <sup>84</sup>. 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 комплексобразования по атому кислорода.

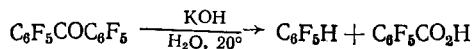


## 2. Реакции с О-нуклеофилами

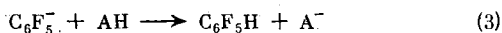
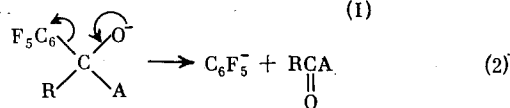
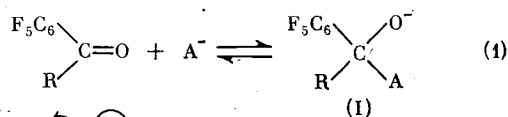
Перфторалифатические альдегиды и кетоны, электрофильность карбонильной группы в которых значительно повышена за счет сильного электроноакцепторного действия перфторалкильных групп, чрезвычайно легко реагируют с соединениями типа ROH (R=H, Alk), образуя геминальные продукты присоединения <sup>72, 73,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

Перфторкетон ароматического ряда — декафторбензофенон не образует гидрата <sup>16</sup>. Пентафторбензальдегид в отличие от нефторированного аналога реагирует с метанолом в отсутствие кислоты, давая полуацеталь. Ацетали из него получены лишь при длительном кипячении со спиртами в присутствии концентрированной соляной кислоты <sup>64</sup>. Использование вместо спирта ортомуравьиного эфира позволило получить пентафторбензальдиэтилацеталь с высоким выходом <sup>69</sup>.

Пентафторбензальдегид в отличие от нефторированного аналога весьма склонен к галоформному распаду; в условиях реакции Канницаро он расщепляется с образованием пентафторбензола и муравьиной кислоты <sup>16, 86</sup>. Подобное же превращение претерпевают в щелочной среде 4-Х-тетрафторбензальдегиды <sup>64</sup>, а также полифторзамещенные ароматические кетоны <sup>16, 38, 45, 71</sup>. Среди последних наиболее реакционноспособным является декафторбензофенон, распадающийся при действии 10%-ной KOH при комнатной температуре <sup>71</sup>



Механизм расщепления полифторароматических карбонильных соединений, по всей вероятности, аналогичен предлагавшемуся ранее для реакции распада неенолизирующихся кетонов в щелочной среде<sup>87</sup>:



Повышенная склонность полифторзамещенных aromaticеских 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<sup>38</sup> (см. таблицу), подтверждает эту точку зрения. Относительная стабильность анионов, соответствующих образующимся углеводородам, убывает в ряду<sup>8, 88</sup>:  $\text{CCl}_3^- > \text{C}_6\text{F}_5^- > \text{CF}_3^- > \text{C}_6\text{H}_5^-$ .

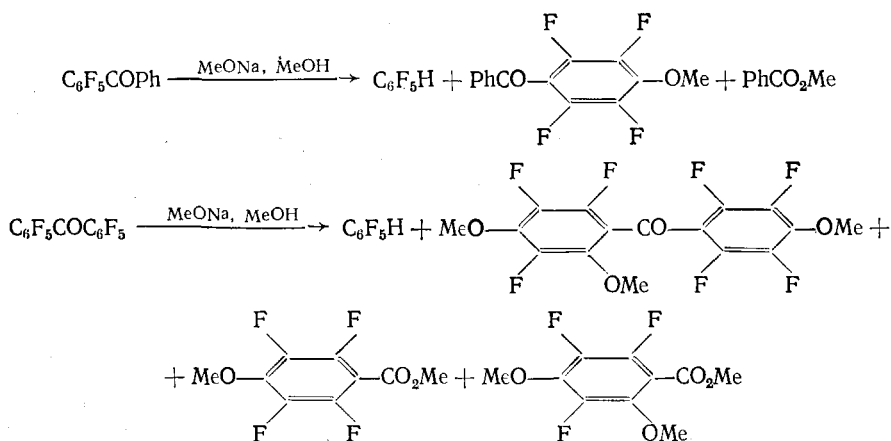
Реакция галоформного распада очень характерна для полифторароматических карбонильных соединений и протекает в присутствии не только водной щелочи, но и других заряженных нуклеофилов. Возможно, именно этот процесс является причиной низкого выхода 4-метокси-

Галоформный распад фторзамещенных жирноароматических кетонов (4 N KOH, кипячение, 4 час)<sup>38</sup>

Исходный кетон	Продукты реакции	
	углеводород	кислота
$\text{C}_6\text{F}_5\text{COMe}$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	$\text{MeCO}_2\text{H}$
$\text{C}_6\text{F}_5\text{COCH}_2\text{Br}$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	$\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
$\text{C}_6\text{F}_5\text{COCHCl}_2$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}$
$\text{C}_6\text{F}_5\text{COCF}_3$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
$\text{C}_6\text{F}_5\text{COCCl}_3$	$\text{CHCl}_3$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}_2\text{H}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCF}_3$	$\text{CHF}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$

тетрафторбензальдегида, получаемого реакцией пентафторбензальдегида с метилатом натрия в метаноле<sup>64</sup>. Пента- и декафторбензофеноны 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<sup>36, 89</sup>.

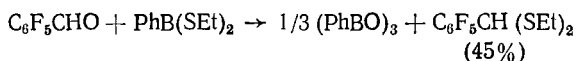




Для того чтобы уменьшить степень протекания второго процесса и повысить выход метоксизамещенных кетонов, не следует допускать присутствия в реакционной смеси избытка метилата натрия<sup>62</sup>.

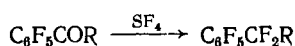
### 3. Реакции с соединениями серы

Пентафторбензальдегид образует бисульфитное соединение при встряхивании с насыщенным раствором бисульфита натрия<sup>16</sup>. Его эквимолярная смесь с тиофенолом в ацетоне дает кристаллический полутиоацеталь, частично диссоциирующий при растворении в четыреххлористом углероде или ацетоне на исходные компоненты<sup>64</sup>. В то же время, согласно данным<sup>90</sup>, пентафторбензальдегид, подобно нефторированному аналогу не реагирует заметным образом с 1-пропилмеркаптаном в растворе хлористого метилена в отсутствие кислоты; добавление последней приводит к образованию тиоацетала. Диэтилтиоацеталь получен из пентафторбензальдегида реакцией с этилмеркаптаном в присутствии концентрированной HCl<sup>64</sup> или с фенил-ди(этилтио)бораном<sup>91</sup>.



Известно несколько примеров нуклеофильного замещения фтора в пентафторбензальдегиде на серусодержащие остатки<sup>64</sup>. 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%)<sup>64</sup>.

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%<sup>92</sup> или 100°, HF, 80%<sup>93</sup>;  $\text{R}=\text{Me}$ , 115°, 79%<sup>93</sup>;

$\text{R}=\text{CF}_3$ , 170°, HF, 85%<sup>93</sup>;  $\text{R}=\text{Alk}_\text{F}$ , 180°,  $\text{AlF}_3$ , 90%<sup>31,94</sup>;

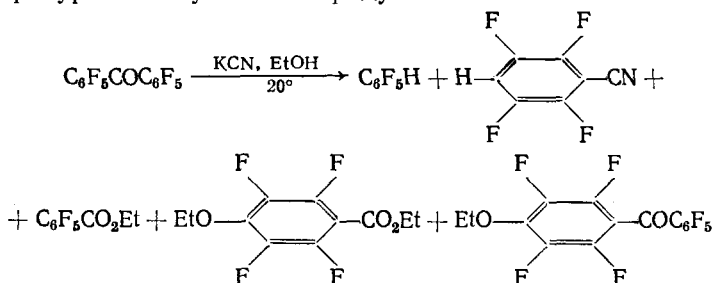
$\text{R}=\text{Ph}$ , 180°, 40%<sup>95</sup>;  $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ , 235°, 88%<sup>95</sup>.

#### 4. Реакции с С-нуклеофилами

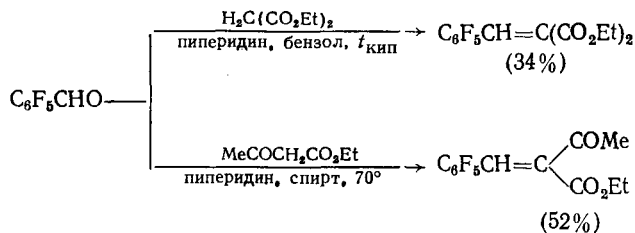
##### а) Реакции с псевдокислотами

Пентафторбензальдегид в отличие от нефторированного аналога не вступает в бензоиновую конденсацию с цианистым калием в водно-спиртовом растворе<sup>86</sup>. Его циангидрин получен с низким выходом при взаимодействии бисульфитного производного с  $\text{NaCN}$  в водном растворе<sup>20</sup>.

Полифторароматические кетоны в отличие от гексафторацетона, образующего устойчивые соли циангидринов при взаимодействии с цианидами натрия и калия в тетрагидрофуране<sup>96</sup>, не изменяются при кипячении с  $\text{KCN}$  в этом растворителе. В спирте реакция протекает по нескольким направлениям, основным из которых является галоформный распад исходного кетона, а также продукта замещения *пара*-атома фтора в его молекуле на  $\text{CN}$ -группу. Нуклеофильной частицей, атакующей атом углерода карбонила, может быть в данном случае как цианидный ион, так и ион  $\text{EtO}^-$ . На присутствие последнего в реакционной смеси указывает образование соответствующих продуктов нуклеофильного замещения. Наиболее реакционноспособным из полифторароматических кетонов является декафторбензофенон, образующий с  $\text{KCN}$  в спирте при комнатной температуре сложную смесь продуктов<sup>44</sup>:

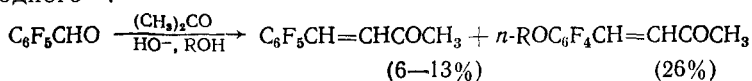


Полифторированные бензальдегиды вступают в альдольные реакции с соединениями, содержащими активные метильные либо метиленовые группы, проявляя при этом обычную или пониженную по сравнению со нефторированными аналогами реакционную способность. Пентафторбензальдегид реагирует с малоновым и ацетоуксусным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

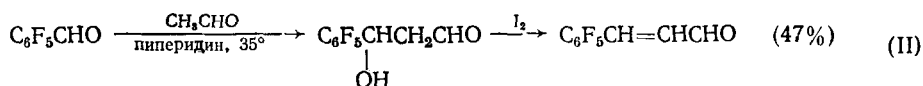


Взаимодействием 2,3,4,5-тетрафторбензальдегида с малоновой кислотой (в пиридине, в присутствии пиперидина) получена 2,3,4,5-тетрафторкоричная кислота<sup>15</sup>. В то же время из пентафторбензальдегида в подобных условиях получен первоначальный продукт конденсации (оксикислота), превращенный затем в 2,3,4,5,6-пентафторкоричную кислоту нагреванием с концентрированной  $H_2SO_4$ <sup>16</sup>.

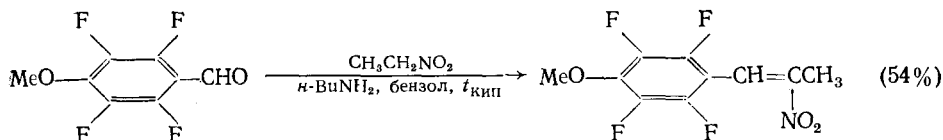
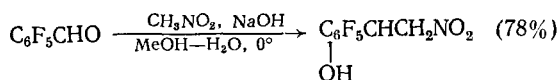
Пентафторбензальегид не удалось ввести в реакцию Кляйзена — Шмидта с ацетоном и уксусным альдегидом в присутствии водной щелочи<sup>97</sup>. В спиртовых растворах щелочей реакция с ацетоном приводит к небольшому выходу 2,3,4,5,6-пентафторбензальацетона и его *n*-алкокси-производного<sup>98</sup>:



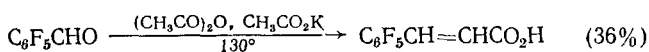
Конденсацию пентафторбензальдегида с ацетальдегидом удалось осуществить лишь в безводной среде, в присутствии пиперидина; при этом зафиксировано образование альдоля (II) <sup>97</sup>:



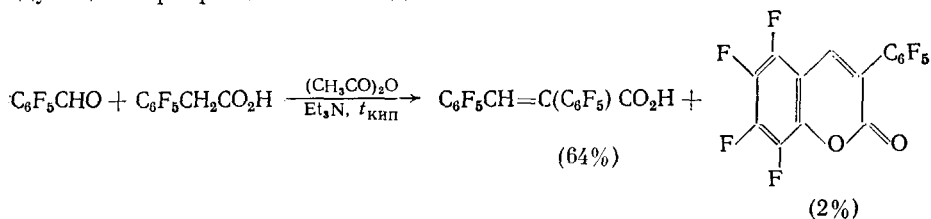
Повышенная устойчивость продуктов альдольного присоединения, полученных из пентафторбензальдегида, по всей вероятности, обусловлена электроноакцепторным влиянием пентафторфенильной группы, которое затрудняет дегидратацию вследствие повышения двоевязанности и упрочения связи  $C-O$ <sup>16, 97</sup>. Аналогичным образом можно объяснить образование нитрозамещенных спиртов вместо нитроолефинов из пентафторбензальдегида и нитроалканов при проведении реакции в водно-спиртовой щелочи при 0°<sup>34, 99, 100</sup>. Для получения нитроолефинов необходимы более жесткие условия реакции<sup>23</sup>.



Пентафторбензальдегид успешно введен в реакцию Перкина <sup>16</sup>:

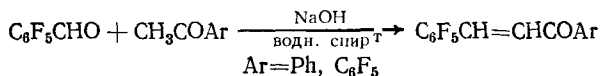


Взаимодействием с 2,3,4,5,6-пентафторфенилуксусной кислотой получена декафтор- $\alpha$ -фенилкоричная кислота с примесью 3-пентафторфенил-5,6,7,8-тетрафторкумарина, являющегося, по-видимому, продуктом последующего превращения последней <sup>101</sup>:



Описана конденсация полифторированных бензальдегидов с роданином<sup>18</sup> и гиппуровой кислотой<sup>102-104</sup>. Из пентафторбензальдегида и 2,3,4,5,6-пентафторфенилацетонитрила в диметоксиэтаноле в присутствии KF получена сложная смесь продуктов<sup>105</sup>.

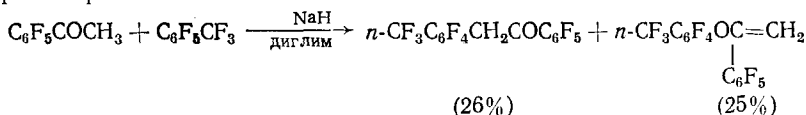
Реакция пентафторбензальдегида с ацетофеноном в водно-спиртовой щелочи приводит к образованию 2,3,4,5,6-пентафторбензальацетофенона<sup>27, 97</sup>. В качестве метиленового компонента может выступать пентафторацетофенон; концентрация щелочи при этом не должна превышать 1,5% во избежание последующего 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 бензальацетофенонов с исходным кетоном, приводящим к образованию пентафторфенилзамещенных пирилиевых солей<sup>106</sup>.

Известно использование пентафторацетофенона в качестве метиленового компонента в реакциях конденсации с эфирами ароматических и алифатических кислот<sup>28, 107, 108</sup>.

Основываясь на общих представлениях о механизме реакции карбонильных соединений с С—Н-кислотами<sup>109</sup>, можно полагать, что в качестве промежуточных продуктов описанных выше реакций пентафторацетофенона, независимо от среды, выступает его енольная форма, которая может образоваться под действием как основания, так и кислоты\*. В<sup>111</sup> показано амбидентное поведение в реакции нуклеофильного замещения ароматического атома фтора енолят-аниона пентафторацетофенона, полученного действием гидрида натрия в полярных апротонных растворителях:



Енол пентафторацетофенона является, очевидно, промежуточным продуктом его бромирования в α-бромпентафторацетофенон<sup>34, 38, 112</sup>. В последнем, благодаря сильному электроакцепторному 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<sup>112</sup>. Этим же обусловлено отличное от нефторированного аналога поведение α-бромпентафторацетофенона в реакциях с Na-ацетоуксусным эфиром в эфирной среде<sup>112</sup>, а также с растворами метилата натрия или фторида калия в метаноле<sup>113</sup>.

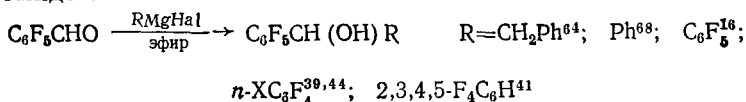
#### б) Реакции с металлоорганическими соединениями

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

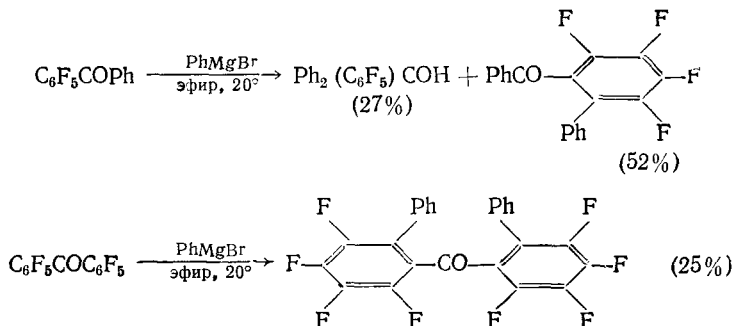
\* Аномальное течение реакции пентафторацетофенона с реактивом Вильсмайера обусловлено, по-видимому, влиянием орто-расположенных атомов фтора<sup>110</sup>.

лифторфенилмагнийгалогенидов с нефторированными карбонильными соединениями<sup>4, 114</sup>. В то же время чрезвычайно мало известно о взаимодействии полифторароматических карбонильных соединений с реактивами Гриньяра.

Пентафторбензальдегид реагирует с магниорганическими 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-тетрафторфенилмагнийбромидом<sup>45</sup>.

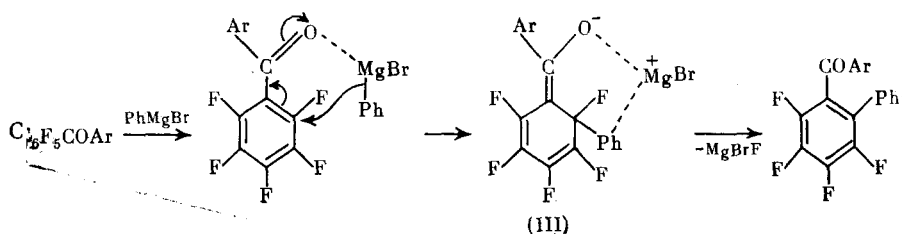


Взаимодействие полифторароматических кетонов с магниорганическими соединениями является более сложным и неоднозначным. Тип превращения зависит от строения кетона и реактива Гриньяра. Так, из декафторбензофенона и пентафторфенилбромиды в тетрагидрофуране получен *трис*(пентафторфенил)карбинол<sup>115</sup>. В то же время фенилмагнийбромид реагирует с полифторированными бензофенонами по двум направлениям: по карбонильной группе с образованием третичного спирта (и преимущественно) по пути замещения *орто*-атома фтора на фенильную группу<sup>116, 117</sup>. 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<sup>-</sup> и образование сложной смеси продуктов, в ИК-спектре которой содержатся полосы поглощения C=O- и OH-групп и из которой выделен 2,2-дифенилоктафторбензофенон<sup>117</sup>.

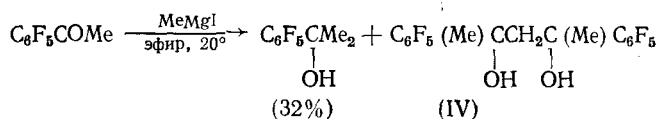


Пентафторацетофенон реагирует с фенилмагнийбромидом без отщепления F<sup>-</sup> с образованием 1-фенил-1-пентафторфенилэтанола, а октафторацетофенон образует сложную смесь продуктов<sup>117</sup>.

Реакция замещения *орто*-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) *орто*-атомов фтора, а также чрезвычайно высокой нуклеофильной подвижностью последних. Направленная *орто*-ориентация процесса указывает на реализацию в переходном состоянии циклического комплекса типа (III) с участием C=O-группы кетона и молекулы PhMgBr<sup>116</sup>. Этому способствует использование в качестве растворителя малополярного серного эфира.



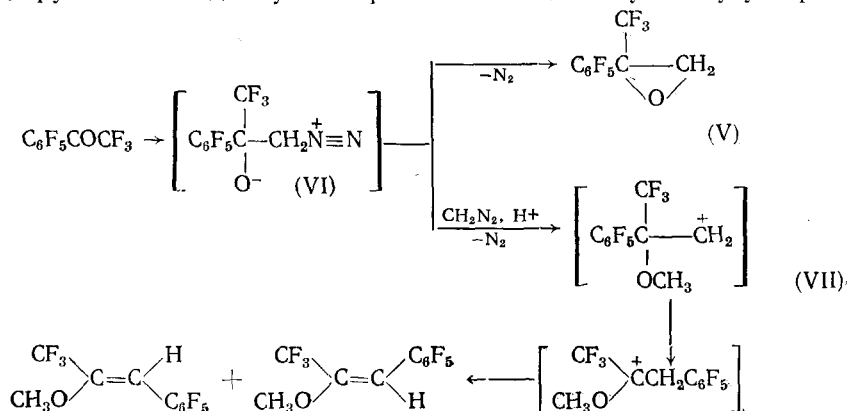
Метилмагниийодид, реакции которого по карбонильной группе проявляют меньшую чувствительность к стерическим затруднениям<sup>418</sup>, реагирует с полифторбензофенонами, а также с октафторацетофеноном преимущественно по карбонильной группе с образованием третичных спиртов<sup>417, 419</sup>. Реакция же пентафторацетофенона с метилмагниийодидом осложняется 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<sup>420-422</sup>. Можно полагать, что их взаимодействие с другими литийорганическими соединениями будет осложнено реакцией замещения атомов фтора.

#### в) Реакции с диазометаном

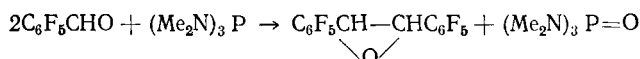
Ацетофенон реагирует с диазометаном с заметной скоростью только в присутствии кислотного катализатора<sup>423</sup>. Пентафторацетофенон также не изменяется при проведении реакции в эфире при комнатной температуре без добавления катализатора<sup>424</sup>. Октафторацетофенон, подобно полифторалифатическим кетонам<sup>425</sup>, легко реагирует с диазометаном в эфирном растворе при 0°, нацело превращаясь в смесь веществ, основным компонентом которой является окись 1-трифторметил-1-пентафторфенилэтилена (V)<sup>424</sup>. 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 карбониевого иона (VII) путем перемещения  $\text{C}_6\text{F}_5$ -группы к соседнему электроно-ненасыщенному атому углерода:



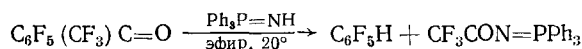
Возможность такого перемещения подтверждена на примере кислотно-катализируемого превращения декафтордифенилацетальдегида в декафтордезоксibenзоин<sup>33</sup>.

### 5. Реакции с соединениями фосфора

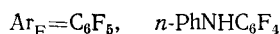
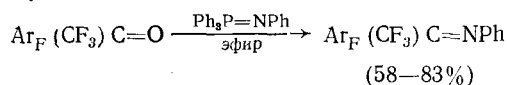
Пентафторбензальдегид, подобно другим ароматическим альдегидам, содержащим электроноакцепторные заместители<sup>126</sup>, легко реагирует с *трис* (диметиламино) фосфином, давая смесь диастереомерных окисей декафторстильбена<sup>33</sup>:



Трифенилфосфинимин вызывает галоформный распад октафторацетофенона в эфире при комнатной температуре<sup>71</sup>:

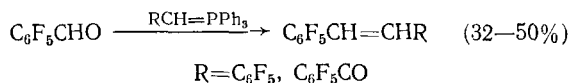


Подобную реакцию наблюдали в<sup>127</sup> при попытке получения имина нитроперфторацетона. Взаимодействие октафторацетофенона, а также 4-анилиногептафторацетофенона с трифенилфосфин-N-фенилимином, обладающим меньшей нуклеофильностью, чем  $\text{Ph}_3=\text{NH}$ , привело к образованию их анилов<sup>71</sup>:



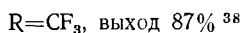
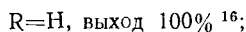
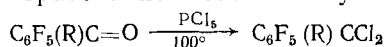
Пентафторацетофенон и пентафторбензофенон не реагируют с трифенилфосфин-N-фенилимином при кипячении в эфире. Декафторбензофенон образует с ним очень сложную смесь продуктов, из которой был выделен с небольшим выходом *n*-анилинонафторбензофенон<sup>71</sup>. На способность трифенилфосфин-N-фенилимина нуклеофильно замещать фтор указывалось ранее в<sup>128</sup>.

Пентафторбензальдегид образует с пентафторфенил- и пентафторбензоилметилтрифенилфосфоранами соответствующие продукты реакции по карбонильной группе<sup>129, 130</sup>:



Попытка осуществить реакцию Виттига полифторароматических кетонов с метилтрифенилфосфораном привела к их галоформному распаду<sup>71</sup>.

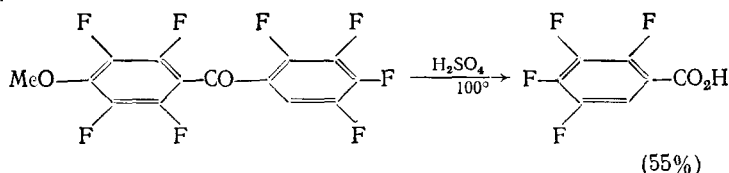
Пятихлористый фосфор реагирует с пентафторбензальдегидом и октафторацетофеноном с образованием соответствующих дихлоридов:



В работе<sup>131</sup> отмечалась устойчивость декафторбензофенона к действию  $\text{PCl}_5$  в жестких условиях.

### 6. Реакции окисления

Известно всего несколько примеров окисления полифторзамещенных бензальдегидов до соответствующих кислот. Пентафторбензальдегид гладко окисляется в пентафторбензойную кислоту кислородом при  $110^\circ$ <sup>16</sup>. Окисление может проводиться действием бихромата калия или натрия в серной кислоте при  $100^\circ$ . Этот метод удобен и может использоваться для препаративного получения полифторбензойной кислоты<sup>132</sup>, а также для окисления других полифторбензальдегидов<sup>19, 69</sup> или их диацеталей<sup>69</sup>. В<sup>45</sup> 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  $H_2SO_4$  при  $100^\circ$ .

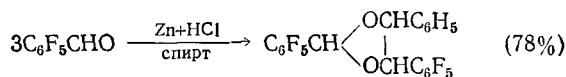


### 7. Реакции восстановления

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 спирте<sup>64</sup>, а также алюмогидридом лития в эфире при  $20^\circ$ <sup>16, 22</sup>. Реакцией декафторбензофенона с  $LiAlH_4$  получен с малым выходом декафторбензгидрол<sup>131</sup>. При использовании этого метода восстановления для полифторароматических карбонильных соединений следует иметь в виду, что реакция может сопровождаться замещением *орто*-атома фтора на водород<sup>42</sup>.

Восстановление декафторбензофенона иодистоводородной кислотой в присутствии красного фосфора при  $170-200^\circ$  дало *бис*(пентафторфенил)метан<sup>131</sup>. Водород в момент выделения ( $Zn + MeCO_2H$ ) восстанавливает этот кетон в декафторбензгидрол, а пентафторбензофенон — в соответствующий пинакон<sup>40</sup>. Восстановление пентафторбензальдегида металлическим цинком с соляной кислотой в спирте привело к образованию не ожидаемого декафторгидробензоина, а его ацетала с исходным альдегидом<sup>86</sup>:



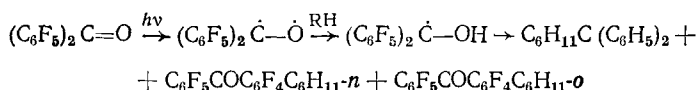
Фотовосстановление ароматических кетонов является удобным препаративным методом синтеза пинаконов. Способность карбонильных соединений подвергаться фотовосстановлению зависит главным образом от природы низшего триплетного состояния и его энергии. Для декафторбензофенона, как и для его нефторированного аналога, характерна высокая эффективность интеркомбинационной конверсии и низшим по энергии является *n, π*\*-триплетное состояние<sup>133</sup>. 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



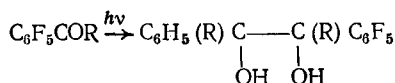
протекают значительно быстрее благодаря более высокой поляризации заряда триплетного состояния, которая обусловлена индукционным влиянием атомов фтора. Спектр ЭПР радикала, полученного УФ-облучением декафторбензофенона в спиртовой среде при 80° в кювете ЭПР-спектрометра, описан в <sup>134</sup> и полностью совпадает с рассчитанным. Добавление к облучаемому раствору метилата натрия позволило авторам <sup>135</sup> наблюдать ЭПР-спектр соответствующего анион-радикала. О неудачных попытках получения последнего сообщалось ранее в работах <sup>136, 137</sup>.

Кетильные радикалы, генерированные облучением декафторбензофенона в циклогексане, подвергаются реакциям рекомбинации и радикал-радикального ароматического замещения, давая третичный спирт и циклогексилнафторбензофеноны <sup>133</sup>:



В отличие от нефторированного аналога декафторбензофенон не образует перфторпинакона (VIII) при облучении в углеводородной среде или изопропиловом спирте даже в присутствии восстановителей <sup>40, 133, 138-140</sup>. Очевидно, димеризация кетильных радикалов затруднена вследствие отталкивания диполей связей  $\text{C}_{\text{орто}}-\text{F}$ , а также из-за сдвига плотности неспаренных электронов в кольцо за счет акцепторного влияния атомов фтора.

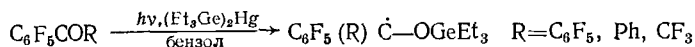
Пинакон (VIII) получен при фотолизе раствора декафторбензофенона в перфторметилциклогексане, содержащем изопропиловый спирт <sup>141</sup>. Он неустойчив и разлагается в спиртах с образованием декафторбензофенона и декафторбензгидрола; в эфире и углеводородах этот процесс протекает значительно медленнее. Пинаконы (IX), (X), полученные фотовосстановлением октафторацетофенона <sup>142</sup> и пентафторбензофенона <sup>40</sup>, являются устойчивыми соединениями.



(VIII),  $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$  (в  $\text{C}_7\text{F}_{14}$ ); (IX),  $\text{R}=\text{Ph}$  (в *n*-гексан-*изо*-PrOH),

(X),  $\text{R}=\text{CF}_3$  (в *изо*-PrOH)

В <sup>143</sup> показана возможность образования радикалов типа кетильного при совместном облучении полифторированных ароматических кетонов и бис(триэтилгермил)ртути в бензольном растворе:



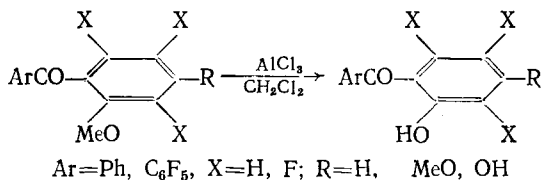
Исследование фотолиза пентафторбензальдегида в парах показало, что он аналогично бензальдегиду подвергается декарбонилированию с образованием пентафторбензола и окиси углерода по реакциям внутримолекулярного элиминирования (4) и радикального разложения (5). Предполагается участие как синглетного, так и триплетного возбужденного состояния <sup>144</sup>:



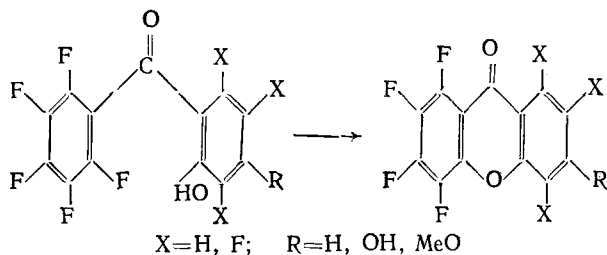
#### IV. *o*-ОКСИ- И *o*-АМИНОЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

В химии полифторированных ароматических и гетероциклических соединений важную роль играют реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения фтора, позволяющие получать различного рода полифторбензогетероциклы<sup>145</sup>. 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 мал<sup>36</sup>. Препаративно более удобным представляется метод, основанный на взаимодействии пентафторфенил-магнийбромида с *орто*-метоксизамещенными карбонильными соединениями. Деметилирование *o*-метоксибензофенонов легко достигается действием безводного хлористого алюминия в хлористом метиле<sup>38</sup>:

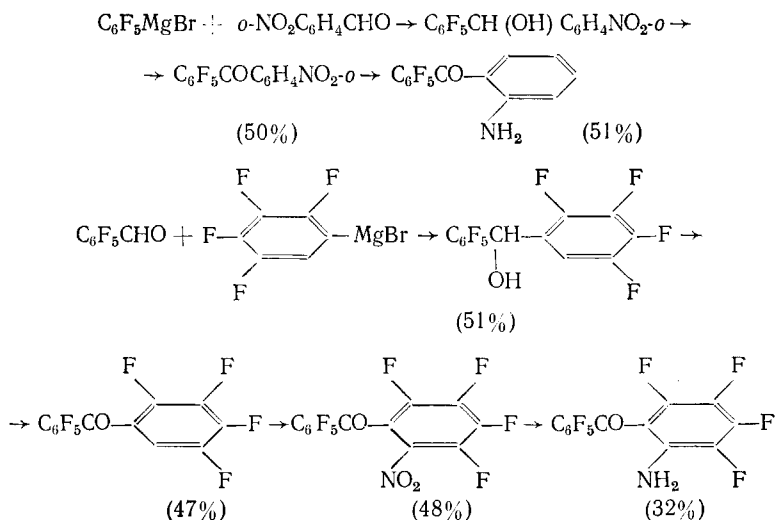


Для 2-оксиполифторбензофенонов методами ИК-, УФ- и ПМР-спектроскопии установлено наличие внутримолекулярной водородной связи, по прочности сравнимой с водородной связью в нефторированных аналогах<sup>49</sup>. Они легко вступают в реакцию внутримолекулярного нуклеофильного замещения фтора, образуя полифторзамещенные ксантоны. Значительно более мягкие по сравнению с 2-окси-2-*Hal*-бензофенонами<sup>146</sup> 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 температуре<sup>36</sup>:

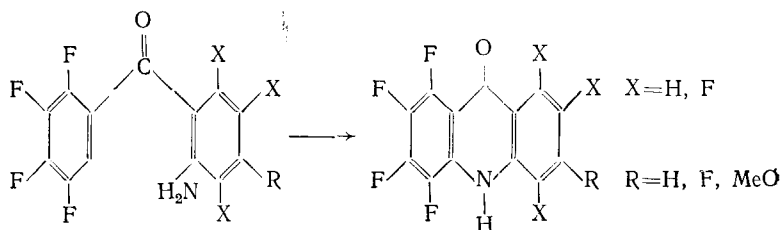


Реакции полифторированных ароматических кетонов с водным раствором аммиака и алифатическими аминами в органических растворителях приводят к предпочтительному замещению *пара*-атома фтора<sup>48, 77</sup> и вследствие этого не могут быть использованы в качестве метода получения *орто*-аминозамещенных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

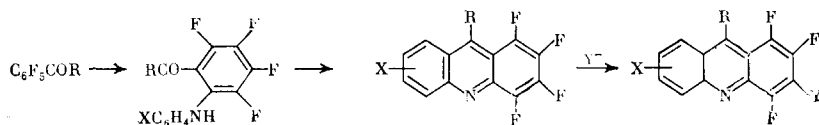
реакция восстановления соответствующих нитросоединений, полученных, в свою очередь, исходя из ароматических карбонильных соединений и полифторфенилмагнибромидов по приведенным ниже схемам <sup>41, 43, 45</sup>:



2-Аминополифторбензофеноны превращены в полифторированные акридоны электролитическим окислением либо нагреванием с KF в безводном ДМФА <sup>41, 45</sup>:



Представленные выше методы получения полифторированных производных акридина не могут иметь препаративного значения ввиду их многостадийности и ограниченности применения. Более перспективный подход продемонстрирован в работах <sup>80, 81, 147, 148</sup>. Он включает в качестве первой стадии реакцию нуклеофильного замещения орто-атома 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 реагентам

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 обуславливают постоянный интерес к ним исследователей и открывают широкие возможности для синтеза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Ворожцов-мл., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 15, 52 (1970).
2. G. G. Yakobson, V. M. Vlasov, *Synthesis*, 1976, 652.
3. L. S. Kobrina, *Fluor. Chem. Revs.*, 7, 1 (1974).
4. V. E. Platonov, 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. Кобрина, *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, Intersci. Publ., N. Y.—London—Sydney, 1, 1964, pt. 1, p. 1.
10. С. А. Аничкина, В. А. Бархаш, Н. Н. Ворожцов-мл., *Ж. общ. химии*, 38, 2493 (1968).
11. В. А. Коптюг, Б. И. Мокроусов, А. Н. Резвухин, *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. Pozdnyakov, 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. Бархаш, Н. Г. Иванова, С. А. Аничкина, О. И. Андреевская, *ДАН СССР*, 159, 125 (1964).
18. M. D. Castle, R. G. Plevy, 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. Beaucuire, H. H. Kang, *J. Org. Chem.*, 40, 935 (1975).
28. R. Filler, J. S. Rao, A. Biezais, F. N. Miller, V. D. Beaucuire, 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. Plevy, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, 1966C, 597.
39. Т. Н. Герасимова, Т. Н. Василевская, В. А. Бархаш, 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. Семиколенова, 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. Бадашкеева, Т. Н. Герасимова, В. А. Бархаш, 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. Бархаш, Н. Н. Ворожцов-мл., *Ж. общ. химии*, 39, 1766 (1969).
48. Т. Н. Герасимова, Э. Г. Локишина, В. А. Бархаш, 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. Бархаш, Ж. орг. химии, 8, 430 (1972).
51. В. В. Бровко, В. М. Власов, Л. И. Канн, Т. Д. Петрова, В. А. Соколенко, Г. Г. Яковсон, 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. Одинокоев, Г. Г. Яковсон, Н. Н. Ворожцов-мл., Ж. общ. химии, 37, 176 (1967).
56. Г. Г. Яковсон, В. Е. Платонов, Л. И. Канн, Авт. свид. СССР № 413772 (1972); Бюлл. изобрет., 1975, № 52, 167.
57. W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc., 92, 5419 (1970).
58. У. Шенпард, К. Шарпс, 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 Fèvre, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1976, 1854.
61. И. К. Коробейничева, А. К. Петров, В. А. Коптюг, 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. Plevvey, R. Stephens, J. Chem. Soc., 1968C, 1569.
65. N. P. Виу-Ной, 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. Коптюг, Резкп. 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. Высочин, В. А. Бархаш, Н. Н. Ворожцов-мл., Ж. общ. химии, 39, 1607 (1969).
70. А. Т. Прудченко, В. А. Бархаш, 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. Knipnunts, Angew. Chem., 78, 1008 (1966).
73. C. G. Krespan, W. J. Middleton, Fluor. Chem. Revs, 1, 145 (1967).
74. Г. С. Шеголева, Канд. дисс., НИОХ СО АН СССР, Новосибирск, 1971.
75. Г. С. Шеголева, В. А. Бархаш, 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. Кобрин, Г. Г. Фурин, Г. Г. Яковсон, 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. Бархаш, 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. Брэндлин, Ю. Т. Мак-Би, Успехи химии фтора, т. 3—4, «Химия», Л., 1970, стр. 231.
86. Н. Н. Ворожцов-мл., В. А. Бархаш, 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. Бархаш, 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. Mobbs, J. Fluor. Chem., 1, 361 (1972).
93. Б. Г. Оксененко, В. А. Соколенко, В. М. Власов, Г. Г. Яковсон, 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. Матюшина, 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. Бархаш, 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. Бархаш, Г. С. Шеголева, Т. Д. Петрова, Т. П. Савченко, Г. Г. Яковсон, 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. Шишкин, 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. Ayuagar, W. Gustowski, H. N. 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. N. Hutan, 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. Локишина, Н. Г. Иванова, Ж. общ. химии, 37, 1293 (1967).
121. Т. Н. Герасимова, А. Г. Бадашкева, 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. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 450.
128. Н. П. Гамбарян, Е. М. Рохлин, Ю. В. Зейфман, И. Л. Кнунянц, Там же, 1965, 749.
129. В. П. Молоснова, В. И. Высочин, 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. Гребеничкова, 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.

Новосибирский институт  
органической химии СО АН СССР