

УДК 547.451 : 547.471

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ГАЛОМЕТИЛЕНФОСФОРАНЫ

В. В. Тюленева, Е. М. Рохлин, И. Л. Кнунянц

Рассмотрены методы получения фторсодержащих галометиленфосфоранов, их устойчивость и применение в реакции Виттига для получения фтор-замещенных олефинов.

Библиография — 80 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

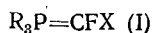
I. Введение	522
II. Получение	523
III. Свойства	531

I. ВВЕДЕНИЕ

Илиды фосфора широко применяются в органическом синтезе¹⁻⁷, в основном для получения различных ненасыщенных соединений с помощью реакции Виттига. В последние годы все большее распространение получают фосфорилиды, которые содержат в метиленовой группе атомы фтора или фторированные остатки. Свойства фторсодержащих фосфорилидов, а также методы их генерирования зависят от взаимного расположения атома фтора и карбанионного центра метиленовой группы.

Особую группу таких фосфорилидов составляют фторсодержащие галометиленфосфораны, которые и являются предметом настоящего обзора*.

Фторсодержащие моно- и дигалометиленфосфораны (Ia—з), по-видимому, недостаточно устойчивы для их выделения в чистом виде.



R	Ph	Ph	Ph	Ph	n-Bu	n-Bu	Me ₂ N	Me ₂ N
X	H	F	Cl	Br	F	Cl	F	Cl
	(Ia)	(Iб)	(Iв)	(Iг)	(Id)	(Ie)	(Iж)	(Iз)

Эти соединения получают различными методами и без выделения используют в реакции Виттига — «карбонил-олефинировании». При этом возможны два случая.

1) Фосфорилид генерируют в присутствии реагента (карбонильного соединения), участвующего в дальнейшей реакции (реакция *in situ*).

2) Генерируют фосфорилид и затем, без выделения его, к реакционной смеси («олефинирующему раствору») добавляют карбонильное соединение.

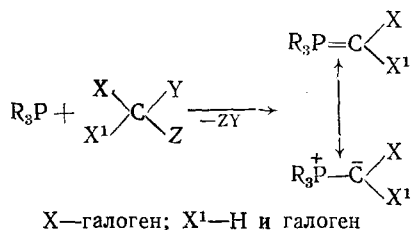
Предпочтительность того или другого способа зависит не только от метода генерирования и устойчивости илида, но и от характера реагента, главным образом от его активности в реакциях с илидом и с исходными соединениями, из которых получается илид.

* При составлении данного обзора авторы использовали автоматизированную информационно-поисковую систему для химии фторорганических соединений — АИПС «ФТОР» (ВИНИТИ).

Обычно даже при предварительном генерировании нет уверенности в том, что в реакционной смеси содержится именно ирид. Хотя при дальнейшем взаимодействии с реагентом образуются именно те конечные продукты, которые должны получаться из фосфорилида, тем не менее в некоторых случаях ирида в смеси нет или он присутствует лишь в незначительных количествах. Иногда это подтверждается спектральными данными (см. стр. 525); однако если такие доказательства отсутствуют, то при дальнейшем изложении условно считается, что «олефирующий раствор» содержит фосфорилид.

II. ПОЛУЧЕНИЕ

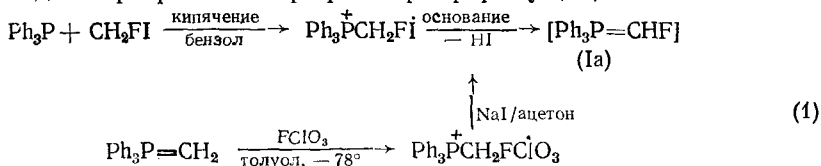
Независимо от механизма реакции, способы получения моно- и дигалометиленфосфоранов основаны, как правило, на взаимодействии третичного фосфина с каким-либо источником моно- или дигалометиленового фрагмента:



Таковыми источниками галометиленов могут служить метиленгалогениды, галоформы, тетрагалогенметаны, производные галогензамещенных уксусных кислот и некоторые другие соединения.

1. Взаимодействие третичных фосфинов с метиленгалогенидами

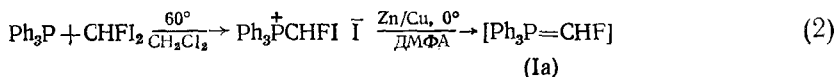
Иодфторметан легко алкилирует трифенилфосфин, образуя устойчивую фосфониевую соль⁸. Особо чистый иодид может быть получен фторированием метилентрифенилфосфорана, с последующей заменой аниона действием иодистого натрия⁹. Дегидроиодирование этой соли при действии BuLi^{8, 10}, *изо*-PrNLi⁸, *трет*-BuOK¹¹ или аддукта PhLi·LiBr⁹ приводит к фторметилентрифенилфосфору (Ia):



Аналогично получен и дейтерированный ирид $Ph_3P=CDF$ ¹².

2. Взаимодействие третичных фосфинов с галоформами

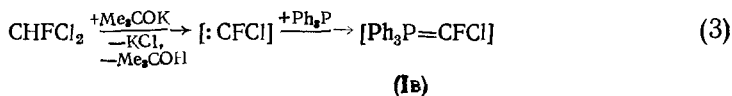
Из трифенилфосфина и диодфторметана образуется устойчивый иодид иодфторметилтрифенилфосфония*, который при действии цинк-медной пары превращается во фторметилентрифенилфосфоран (Ia)**^{8, 10}:



* Возможно, что при этом первоначально фосфином атакуется «позитивированный» атом иода, с последующим «анионным обменом» в соли фосфония (см. ниже).

** Фосфорилид (Ia) образуется, вероятно, в виде комплекса с иодистым цинком⁸.

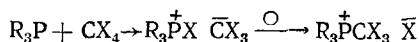
В присутствии сильных оснований галоформы дают дигалокарбены, которые могут присоединяться к третичному фосфину, образуя соответствующий фосфоририд. Так, из фтордихлорметана и трифенилфосфина в присутствии *трет*-BuOK получен фторхлорметилентрифенилфосфоран (Iв) ¹³⁻¹⁶:



Получить подобным образом дифторметилентрифенилфосфоран (Iб) из дифторхлорметана не удалось (исходный трифенилфосфин возвращается неизменным) ¹³. Предполагается, что образующийся дифторкарбен предпочтительно реагирует с *трет*-BuOH, а не с Ph₃P. Не удалось также получить аналогичным способом дифторметилентрибутилфосфоран (Iд) ¹³ и фторхлорметилентрибутилфосфоран (Iе) ^{13, 14}.

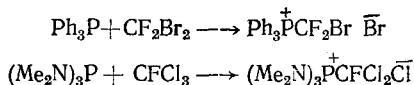
3. Взаимодействие третичных фосфинов с тетрагалогенметанами

Накопление электроноакцепторных атомов галогена в молекуле тетрагалогенметана делает возможной атаку третичного фосфина на «позитивированный» галоген. В результате образуется галоген — фосфониевая соль, которая за счет «анионного обмена» может превратиться в соль тригалогенметилфосфония ^{17, 18}:

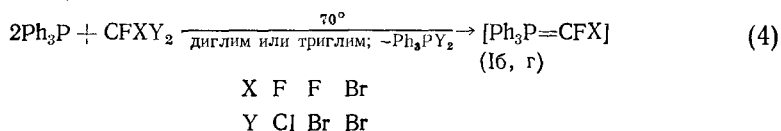


В реакции со смешанными фторсодержащими тетрагалогенметанами атаке подвергается не атом фтора, а менее электроотрицательный атом другого галогена, и в результате образуются соли фторсодержащих четвертичных фосфониев.

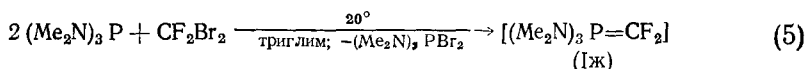
Так, взаимодействием трифенилфосфина с дибромдифторметаном получен устойчивый бромистый бромдифторметилтрифенилфосфоний ^{19, 20}. Фтортрихлорметан не реагирует с трифенилфосфином в мягких условиях, а в более жестких образуется сложная смесь веществ ²¹. Однако с *трис* (диметиламино) фосфином легко получается устойчивый хлористый фтордихлорметил-*трис* (диметиламино) фосфоний ^{18, 22}:



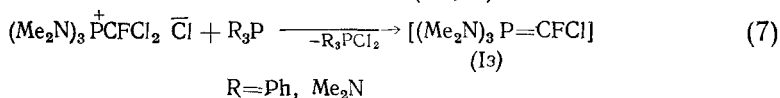
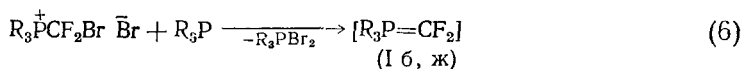
Дегалогенирование фосфониевых солей приводит к фторсодержащим галометиленфосфоранам. Реакция часто осуществляется без выделения фосфониевых солей, причем дегалогенирующим агентом является взятый в избытке третичный фосфин. Таким образом из трифенилфосфина и дифтордихлорметана ^{23, 24}, дибромдифторметана ²³⁻²⁹ или фтортрибромметана ³⁰ получены соответствующие илidy (Iб, г):



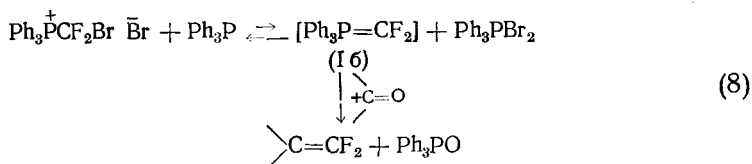
Аналогично из *трис* (диметиламино) фосфина и CF₂Br₂ образуется илidy (Iж) ^{26, 29}:



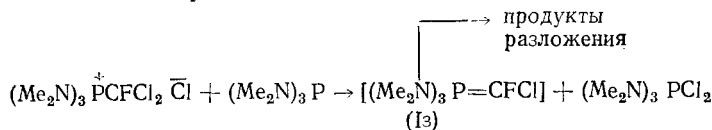
Однако в ряде случаев оказался более удобным постадийный синтез — взаимодействием эквимольных количеств фосфина и тетрагалогенметана получают соль фосфония и затем дегалогенируют ее действием второго моля фосфина (на второй стадии может использоваться и другой третичный фосфин). Таким способом были получены «олефинирующие растворы» — источники дифторметилентрифенилфосфорана (Iб) ^{20, 31}, дифторметилентрис(диметиламино)фосфорана (Iж) ^{20, 31} и фторхлорметилентрис(диметиламино)фосфорана (Iз) ^{18, 32, 33}:



Следует подчеркнуть, что в действительности эти растворы могут не содержать фосфорилидов, хотя при взаимодействии с карбонильными соединениями они и дают продукты реакции Виттига. Так, в ацетонитрильном растворе эквимольных количеств Ph₃P и бромистого бромдифторметилтрифенилфосфония после кипячения в течение 6 час с помощью спектра ЯМР ¹⁹F обнаружена лишь исходная соль фосфония, а дифторметилентрифенилфосфоран (Iб) не найден; тем не менее при действии карбонильного соединения успешно осуществляется реакция Виттига ²⁰. Очевидно, дегалогенирование фосфониевой соли под действием трифенилфосфина обратимо, причем равновесие сильно сминуто в сторону исходных соединений. В присутствии карбонильного соединения фосфорилид (Iб) выводится из реакции, что и сдвигает равновесие в сторону конечных продуктов:



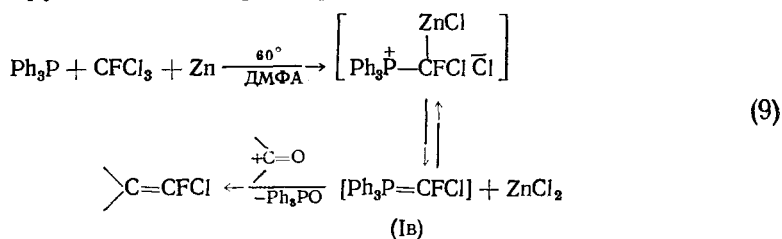
Подобным образом ведут себя системы (Me₂N)₃PCF₂Br \bar{Br} + (Me₂N)₃P ²⁰ и (Me₂N)₃PCFCl₂ \bar{Cl} + Ph₃P ¹⁸. В то же время при действии (Me₂N)₃P на хлористый фтордихлорметил-трис[диметиламино]фосфоний даже в отсутствие третьего компонента наблюдается экзотермичная реакция, и полученный раствор не обладает «олефинирующим» действием ^{18 *}. Очевидно, в данном случае равновесие сдвигается вправо; в отсутствие карбонильного соединения образующийся илид (Iз) выводится из реакции за счет разложения ^{18, 33}:



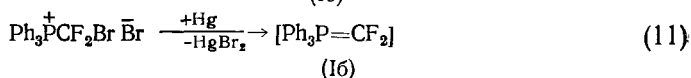
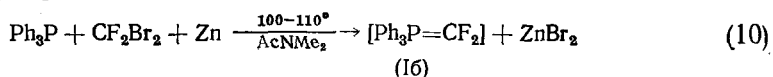
Тригалогенметилфосфониевые соли можно с успехом дегалогенировать также при действии металлов. Так, взаимодействие CFCI₃ с трифенилфосфином и цинком в присутствии карбонильных соединений приводит к получению продуктов реакции Виттига ^{21, 33}. При этом, вероят-

* При реакции *in situ* (в присутствии карбонильного соединения) та же система дает продукты реакции Виттига с хорошими выходами ¹⁸.

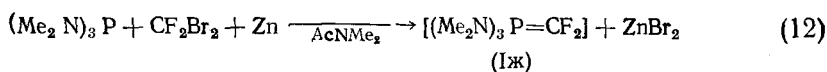
но, образуется квазикомплексное металлорганическое соединение *, которое диссоциирует на $ZnCl_2$ и фосфорилид (Iв):



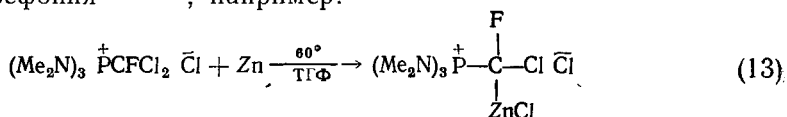
Образование илида (Iб) предполагается при действии металлов на смесь трифенилфосфина с CF_2Br_2 ²⁹ или на бромистый бромдифторметилтрифенилфосфоний ^{28, 38}:



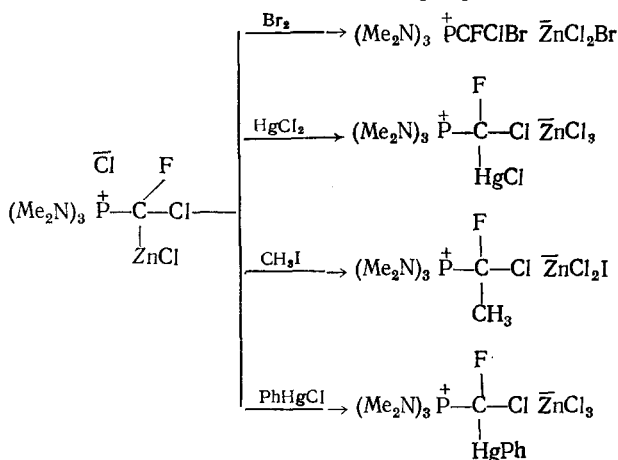
Аналогично получен илид (Iж) ²⁹:



Особенно подробно изучено действие металлов IIб группы (цинк, кадмий, ртуть) на хлористый фтордихлорметил-трис(диметиламино)-фосфоний. При этом образуются исключительно стабильные «олефинирующие растворы», содержащие квазикомплексную металлорганическую соль фосфония ^{32, 33 **}, например:



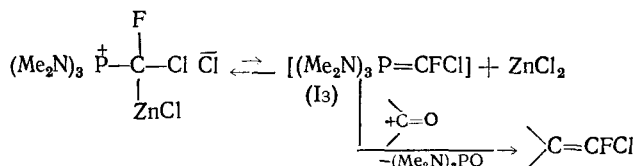
Строение полученных квазикомплексных солей подтверждено спектрами ЯМР ^{19}F и ^{31}P , а также химическими превращениями ³²:



* Известны подобные квазикомплексные соединения нефторированных илидов с сулемой ³⁴⁻³⁷.

** «Консервирующее» влияние сулемы на нефторированные фосфорилиды также известно ³⁶.

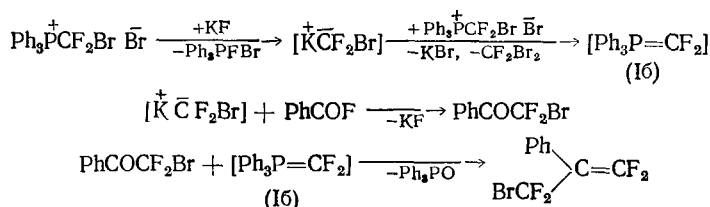
При действии карбонильных соединений квазикомплексные соли вступают в реакцию Виттига, по-видимому, за счет обратимой диссоциации на илид и соль металла^{32, 33}:



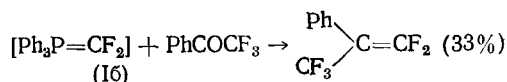
В качестве дегалогенирующего агента при получении фосфорилида из тригалогенметилфосфониевой соли может очевидно выступать также тригалогенметильный анион. Показано^{19, 39, 40}, что соли тригалогенметилфосфония в присутствии фторидов щелочных металлов являются удобными источниками тригалогенметильных анионов и дигалокарбенов, например:



В присутствии фтористого бензоила, помимо ω -бром- ω, ω -дифторацетофенона (выход 9%), получен продукт реакции Виттига — 2-фенил-3-бромтетрафторпропен (выход 57%)³⁹. Предполагается, что при этом промежуточно образуется илид (I6) за счет дегалогенирования фосфониевой соли под действием аниона CF_2Br^- :

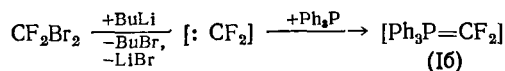


Присутствие фосфорилида (I6) подтверждено реакцией с трифторацетофеноном³⁹:



Илид (I6) получен также из CF_2Cl_2 при действии трифенилфосфина и KF ⁴⁵.

В 1960 г. было описано (без экспериментальных подробностей) получение илида (I6) из эквимольных количеств дибромдиформетана, трифенилфосфина и бутиллития (предполагалось промежуточное образование дифторкарбена)⁴¹:

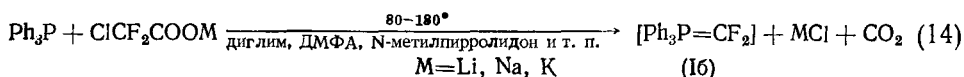


Однако в более поздней работе¹³ этот результат воспроизвести не удалось.

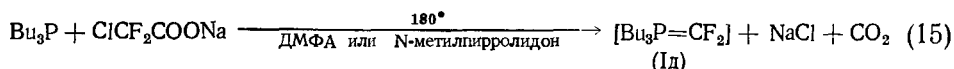
4. Взаимодействие третичных фосфинов с производными тригалогенуксусных кислот

Декарбоксилирование солей тригалогенуксусных кислот часто используется для генерирования дигалокарбенов^{40, 42}. При декарбоксилировании в присутствии третичных фосфинов образуются соответствую-

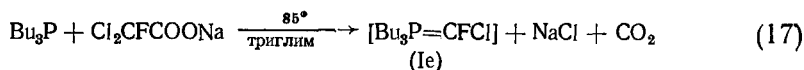
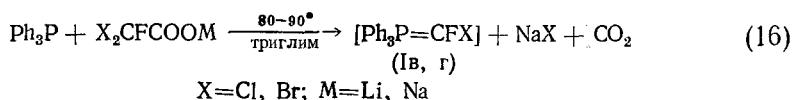
шие фосфорилиды. Так, из хлордифторацетата лития⁴³⁻⁴⁶, натрия⁴³⁻⁵⁴ или калия⁴⁴ и трифенилфосфина получен диформметилентрифенилфосфоран (Iб):



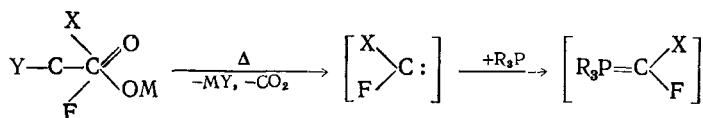
Аналогичная реакция с трибутилфосфином привела к диформметилентрибутилфосфорану (Iд)^{51, 55}:



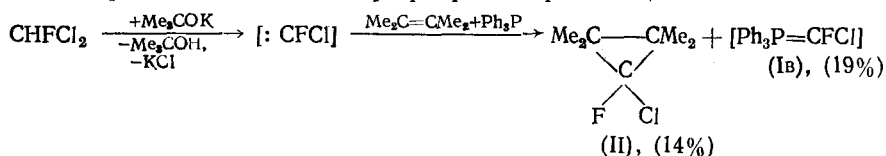
Подобным образом получены фторхлорметилентрифенилфосфоран (Iв)^{14* 16, 46, 54}, бромформметилентрифенилфосфоран (Iг)³⁰ и фторхлорметилентрибутилфосфоран (Iе)¹⁴:



Иногда предполагают^{40, 47}, что эти реакции осуществляются через промежуточное образование дигалокарбена:



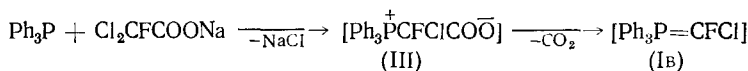
Однако имеются веские доводы против «карбенного» механизма. Так, взаимодействие хлорфторкарбена, генерированного из фтордихлорметана и *трет*-BuOK, с эквимольной смесью трифенилфосфина и тетраметилэтилена приводит к почти одинаковым выходам замещенного циклопропана (II) и фосфорилида (Iв) (выход последнего определен по результатам реакции Виттига с трифторацетофеноном)^{14, 16}:



Следовательно, тетраметилэтилен и трифенилфосфин сравнимы по активности в реакциях с фтордихлоркарбеном. Однако при декарбоксилировании фтордихлорацетата натрия в присутствии тетраметилэтилена и трифенилфосфина образуется лишь фосфорилид (Iв), а циклопропан (II) не обнаруживается*. Поэтому авторы работ^{14, 16} заключили, что образование фосфорилида в данном случае осуществляется не через галокарбен. Очевидно, тригалогенацетат в этой реакции ведет себя подобно тетрагалогенметанам (см. выше), образуя при взаимодействии с фосфином бетаин (III), и лишь последний подвергается декарбоксилированию, ко-

* В отсутствие трифенилфосфина получен циклопропан (II) с выходом 37%^{14, 16}.

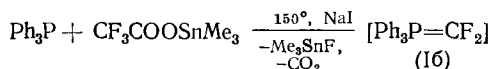
торое приводит к фосфорилиду:



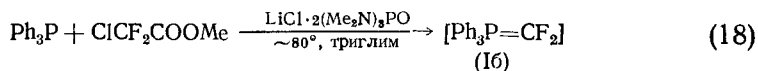
Аналогичные доводы в пользу образования бетаина $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CF}_2\text{COO}^-$ при генерировании дифторметилентрифенилфосфорана (Iб) приведены в работе⁴³. Показано также, что присутствие трифенилфосфина ускоряет декарбоксилирование хлордифторацетата натрия⁴⁴.

Конечно, направление реакции должно зависеть от нуклеофильной активности третичного фосфина и от природы атомов галогена в тригалогенацетате. Эта природа сказывается как на легкости нуклеофильной атаки фосфина на атом галогена, так и на легкости декарбоксилирования. Не исключено, что в различных конкретных случаях механизм реакции различен («карбенный» или «фосфобетаиновый» механизм).

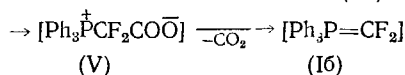
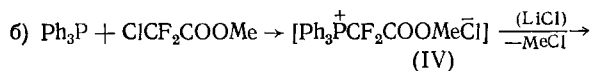
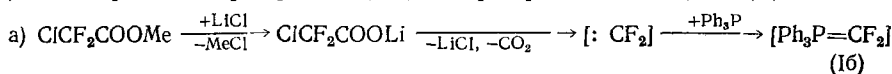
В качестве исходного тригалогенацетата при получении дифторметилентрифенилфосфорана (Iб) может использоваться также трифторацетат триметилолова⁵⁶:



Разновидность описываемого метода получения фторзамещенных метиленфосфоранов — взаимодействие метилтригалогенацетатов с третичным фосфином в присутствии нуклеофилов, способных деметилировать сложные эфиры. Так, дифторметилентрифенилфосфоран (Iб) образуется при действии трифенилфосфина и комплекса LiCl с гексаметиленфосфортриамидом на метиловый эфир дифторхлоруксусной кислоты⁵⁷:

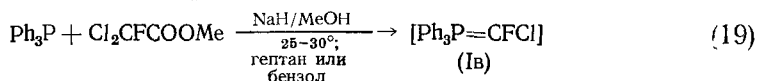


Илид (Iб) мог бы образоваться двумя путями: через дифторкарбен (а) или через соль фосфония (IV) * и фосфобетаин (V) ** (б):



Поскольку присутствие трифенилфосфина не ускоряет разложения метилхлордифторацетата, более вероятен «карбенный» механизм (а)⁵⁷.

Из метилфтордихлорацетата и трифенилфосфина в присутствии NaNH и метанола в мягких условиях получен фторхлорзамещенный фосфорилид (Iв), возможно, через фторхлоркарбен⁶⁰:

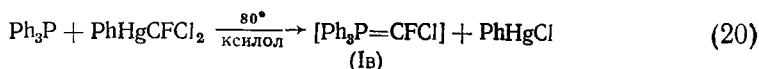


* Показано^{58, 59}, что соль $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{COOMe}^-$ при нагревании ($90-120^\circ$ в ДМФА) разлагается на MeBr , CO_2 и илид $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$.

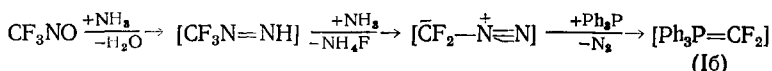
** С точки зрения стехиометрии, независимо от механизма, реакция должна в принципе осуществляться в присутствии каталитических количеств LiCl . Однако в работе⁵⁷ использовали избыток комплекса LiCl с ГМФТА, очевидно, с целью увеличения скорости реакции (образующийся илид (Iб) применялся в реакции Виттига *in situ*).

5. Другие методы получения фторсодержащих галометиленфосфоранов

Обычный источник фторхлоркарбена — фтордихлорметилфенилртуть — при взаимодействии с трифенилфосфином дает фторхлорметилентрифенилфосфоран (Iв) ¹⁵:

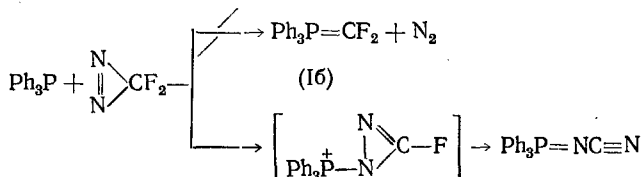


В работе ⁶¹ утверждается, что дифторметилентрифенилфосфоран (Iб) образуется при взаимодействии трифторнитрозометана с аммиаком и трифенилфосфином. При этом в качестве промежуточного продукта постулируется дифтордiazометан:

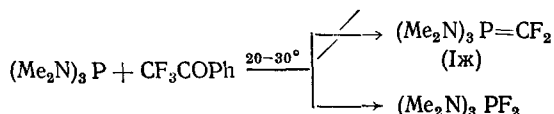


Однако доказательств получения илida (Iб) в ⁶¹ не приведено.

Из дифтордiazирина (дифторциклодiazометана) и трифенилфосфина не удается получить илid (Iб) ⁶²:

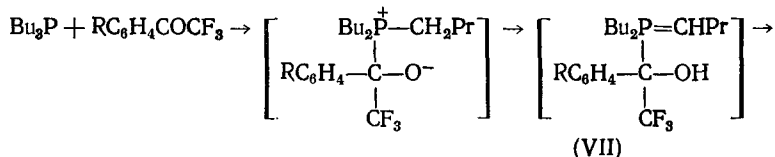


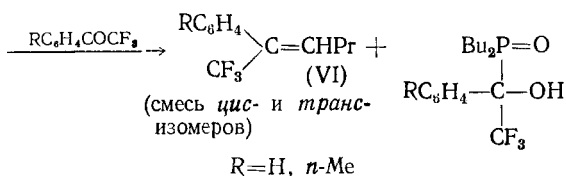
Марк ⁶³ сообщил о получении дифторметилентрис(диметиламино)фосфорана (Iж) и его этильного аналога $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CF}_2$ взаимодействием соответствующих триамидов фосфористой кислоты [трис(диалкиламино)фосфинов] с трифторацетофеноном. Эти фосфорилиды описаны в работе ⁶³ как устойчивые перегоняющиеся жидкости. Однако позднее было показано ⁶⁴, что на самом деле в этой реакции образуются не фосфорилиды, а трис(диалкиламино)дифторфосфораны, строение которых строго доказано спектральными данными и встречным синтезом ^{62, 64, 65}. Свойства трис(диметиламино)дифторфосфорана полностью совпадают со свойствами описанного в ⁶³ соединения, которому в этой работе была неправильно приписана структура (Iж):



С помощью масс-спектропии в реакционной среде были обнаружены лишь следы илida (Iж) ⁶⁴.

По-иному реагирует с трифторацетофеноном (и *n*-метилтрифторацетофеноном) трибутилфосфин; при реакции образуются олефины (VI), вероятно, через фосфорилиды (VII) ⁶⁶:





R=H, *n*-Me

Аналогично реагируют и другие триалкилфосфины⁶⁶.

III. СВОЙСТВА

Как уже отмечалось, фторсодержащие моно- и дигалометиленфосфораны (Ia—з) в чистом виде не выделены *. При разных методах получения в реакционных смесях часто содержатся различные соединения, которые в принципе способны взаимодействовать как с фосфорилидом (обратимо или необратимо), так и с другими реагентами. Все это крайне затрудняет получение надежных сведений о сравнительной устойчивости и реакционной способности фторсодержащих галометиленфосфоранов, несмотря на большой накопленный экспериментальный материал. Однако поскольку эти соединения к настоящему времени уже приобрели довольно важное значение и широко используются для синтеза фторсодержащих олефинов по реакции Виттига, представляется необходимым осветить имеющиеся данные об их стабильности. После этого будет рассмотрено применение фторсодержащих галометиленфосфоранов в реакции Виттига.

1. Стабильность фторсодержащих галометиленфосфоранов

При рассмотрении стабильности соединений (I) необходимо не упускать из виду, что на практике имеют дело не с фосфораном как таковым, а с реакционной смесью, содержащей различные компоненты. Поэтому в каждом случае следует обращать внимание не только на природу иллада, но и на метод его получения.

а) Фторметилентрифенилфосфоран $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHF}$ (Ia)

Фосфорилид (Ia), полученный в виде лимонно-желтого раствора в ТГФ при дегидроиодировании соли фосфония под действием PhLi (уравнение (1)), легко атакуется нуклеофилами и разлагается. При его получении необходимо медленно, при очень хорошем перемешивании, добавлять раствор PhLi к иодистому фторметилтрифенилфосфоню и поддерживать достаточно низкую температуру ($< -50^\circ$) во избежание самоконденсации⁹ ** (см. также³⁰). Тем не менее этот ирид можно генерировать в растворе в отсутствие карбонильного соединения и затем использовать в реакции Виттига⁹. Применение BuLi в смеси ТГФ и гексана также приводит к относительно стабильному раствору иллада (Ia) (не разлагается в течение 40 мин при 0° , но разлагается при 28°)⁸.

«Олефинирующий раствор», полученный дегалогенированием иодистого иодфторметилтрифенилфосфония цинк-медной парой в ДМФА (уравнение (2)), содержит, по-видимому, не свободный ирид (Ia), а комплекс $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CHFZnI}^-$. Раствор малоустойчив — через 90 мин при 0° он почти полностью теряет «олефинирующую» способность и поэтому используется в реакции Виттига *in situ*⁸.

* Дихлорметилентрифенилфосфоран $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CCl}_2$ выделен в виде желтого порошка; его строение доказано спектральными данными⁶⁷.

** Подробности в работе⁹ не приводятся.

б) Дифторметилентрифенилфосфоран $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CF}_2$ (Iб)

Илид (Iб) в условиях его получения по «галогенацетатному» методу (уравнение (14)) неустойчив и может применяться в реакции Виттига только *in situ* в таких растворителях как диглим, ДМФА, N-метилпирролидон. Попытки использования диметилсульфоксида в качестве растворителя не привели к успеху, очевидно, вследствие взаимодействия илида (Iб) с Me_2SO (из продуктов реакции выделен диметилсульфид с выходом 84%)⁴³.

При взаимодействии трифенилфосфина с дибромдифторметаном или с бромистым бромдифторметилтрифенилфосфонием в диглиме, триглиме или ацетонитриле (уравнения (4) и (6)) образуются устойчивые «олефинирующие растворы» (не разлагаются через 60 час при 70°)^{20, 26}. Их устойчивость объясняется обратимостью образования илида (Iб) и значительным сдвигом равновесия (уравнение (8)) влево. Однако в ДМФА не удастся получить стабильный раствор — вероятно, вследствие взаимодействия растворителя с дибромтрифенилфосфораном Ph_3PBr_2 , которое сдвигает равновесие вправо²⁰.

в) Фторхлорметилентрифенилфосфоран $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CFCl}$ (Iв)

В отличие от дифторилида (Iб), фторхлорилид (Iв) сравнительно устойчив в условиях синтеза из трифенилфосфина и фтордихлорацетата натрия (уравнение (16)). После выделения CO_2 (через несколько часов нагревания при 80—90° в триглиме) получен раствор, обладающий «олефинирующим» действием; однако выходы в реакции Виттига все же выше при использовании илида *in situ*^{14, 16}.

При генерировании фторхлорметилентрифенилфосфорана (Iв) в мягких условиях из метилфтордихлорацетата, Ph_3P и NaNH (уравнение (19))⁶⁰ или из CHFCI_2 , Ph_3P и *трет*-BuOK (уравнение (3))^{13, 14, 16} также образуются относительно устойчивые «олефинирующие» растворы.

г) Бромфторметилентрифенилфосфоран $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CFBr}$ (Iг)

Раствор, полученный взаимодействием трифенилфосфина с трибромфторметаном в диглиме или триглиме при 70° (уравнение (4)), не теряет своей «олефинирующей» способности через 21 час при 37°³⁰.

д) Дифторметилентрибутилфосфоран $\text{Bu}_3\text{P}=\text{CF}_2$ (Iд) и фторхлорметилентрибутилфосфоран $\text{Bu}_3\text{P}=\text{CFCl}$ (Iе)

Трибутилзамещенные илиды (Iд, е), по-видимому, менее устойчивы, чем соответствующие трифенилилиды (Iб, в)^{13, 14, 16}. Дифторметилентрибутилфосфоран (Iд)³¹ и фторхлорметилентрибутилфосфоран (Iе)¹⁴ удастся генерировать «галогенацетатным» методом (уравнения (15) и (17)) и использовать в реакции Виттига *in situ*; однако попытки получить их из галоформа, фосфина и *трет*-BuOK (аналогично уравнению (3)) оказались безуспешными^{13, 14, 16}. Предполагается¹³, что илид (Iе) взаимодействует с *трет*-BuOH в условиях реакции.

е) Дифторметилен-трис(диметиламино)фосфоран $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CF}_2$ (Iж)

«Олефинирующие растворы» — источники илида (Iж) готовят действием трис(диметиламино)фосфина в триглиме на дибромдифторметан (уравнение (5))²⁶ или на бромистый бромдифторметил-трис(диметиламино)фосфоний (уравнение (6))^{20, 31}*. Эти растворы устойчивы при комнатной температуре (почти не разлагаются через 300 час)²⁶, вероятно, вследствие установления динамического равновесия, которое обеспечивает практическое отсутствие илида в смеси²⁰ (см. стр. 525).

* Сведения о выделении илида (Iж) в чистом виде⁶³ ошибочны (см. стр. 530).

ж) Фторхлорметилен-трис(диметиламино)фосфоран
($(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CFCl}$ (13))

При взаимодействии Ph_3P с хлористым фтордихлорметил-трис(диметиламино)фосфонием в бензонитриле (уравнение (7)) образуется очень стабильный «олефинирующий» раствор (не разлагается через 500 час при комнатной температуре или через 24 час при 60°). Если же вместо трифенилфосфина применяется трис(диметиламино)фосфин, то такая система может использоваться в реакции Виттига только *in situ*¹⁸. Эти результаты объясняются различным положением равновесия^{18, 33} (см. стр. 525).

Большой стабильностью обычно отличаются квазикомплексные соли, полученные при действии металлов на хлористый фтордихлорметил-трис(диметиламино)фосфоний (уравнение (13))^{32, 33}. Цинкорганическая фосфониевая соль не разлагается в ТГФ через 10 час при 60° или через 30 суток при комнатной температуре; раствор в PhCN менее стабилен (2 час при 60°). Аналогичное кадмиевое производное разлагается при 60° в ТГФ через 2 час, а в PhCN — через 1 час. Особенно стабильно ртутное производное (в PhCN не разлагается через 83 час при 60°).

**2. Фторсодержащие галометиленфосфораны
в реакции Виттига. Синтез фторолефинов**

Синтез олефинов по реакции Виттига — основное направление использования фосфорилидов^{1, 2, 4, 6}. Фторсодержащие галометиленфосфораны также широко применяются для получения фторолефинов из карбонильных соединений*.

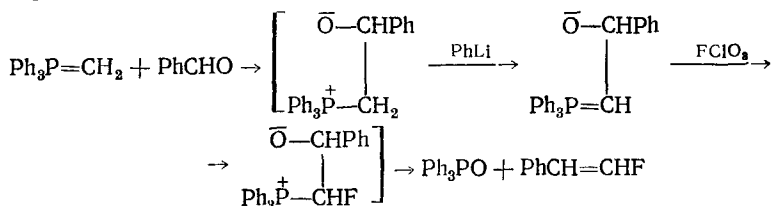
Известна важнейшая роль фторолефинов как «ключевых» соединений во фторорганической химии. Несмотря на обилие методов получения фторолефинов, расширение этой области с помощью реакции Виттига имеет существенное значение.

Легкость реакции Виттига зависит от нуклеофильности иланда и электрофильности карбонильного соединения^{1, 2}. Введение галогена в метиленфосфоран, по-видимому, несколько уменьшает его нуклеофильную реакционную способность⁴; однако обычно она все же достаточна для взаимодействия с альдегидами, а также с кетонами, несущими электроноакцепторные фторалкильные группы. «Олефинирование» неактивированных кетонов осуществляется с гораздо большим трудом. В последнее время все шире применяется такой способ повышения нуклеофильности иланда, как введение электронодонорных группировок к атому фосфора. Использование трис(диметиламино)фосфоранов $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CFX}$ вместо трифенильных производных $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CFX}$ в ряде случаев позволяет успешно «олефинировать» и неактивированные кетоны. Часто в реакции Виттига используются не «чистые» галометиленфосфораны, а равновесные смеси, содержащие фосфорилид в очень малых количествах; лишь при действии карбонильного соединения иланд вступает с ним в реакцию и равновесие смещается вправо. К таким «олефинирующим» системам относятся смеси тригалогенметилфосфониевых солей с третичными фосфинами (стр. 525) и квазикомплексные металлорганические соли фосфония (стр. 526). Подобная форма существования иланда обычно обеспечивает устойчивость «олефинирующего» агента, но снижает его реакционную способность.

Помимо использования фторсодержащих фосфорилидов для получения фторолефинов может применяться и другой способ, также вклю-

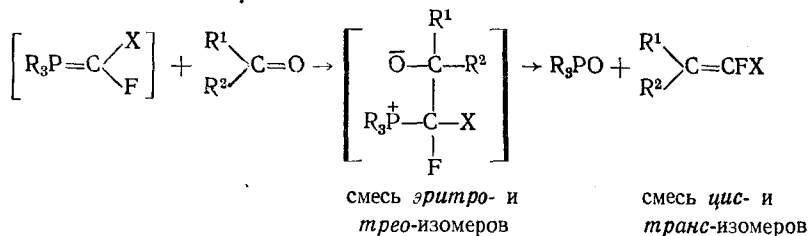
* Фторолефины получают также из фосфорилидов, не содержащих фтора, и фторкарбонильных соединений^{68, 69}. Интересный путь к фторолефинам открывает реакция фосфорилидов с галокарбенами⁷⁰: $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CR}^1\text{R}^2 + :\text{CF}_2 \rightarrow \text{Ph}_3\text{P}+\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CF}_2$.

чающий в себя реакцию Виттига. Речь идет о методе SCOOPY (α -Substitution plus Carbonyl Olefination via β -Oxido Phosphorus Ylids — α -замещение и карбонил-олефинирование через β -оксидофосфорилиды)^{4, 71–73}. Метод основан на том, что фосфобетайн, образующийся из фосфорилида и карбонильного соединения, превращают при действии сильно-го основания в « β -оксидофосфорилид», который при реакции с электрофилом дает новый, α -замещенный фосфобетайн; разложение последнего приводит к замещенному олефину. Например, при фторировании « β -оксидофосфорилида» с последующим разложением α -фторзамещенного фосфобетайна получается α -фторолефин⁷¹:

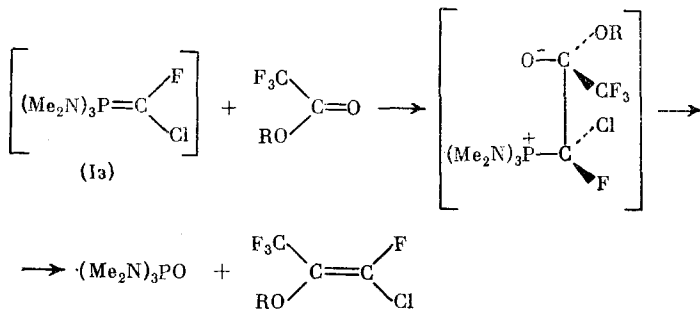


Таким образом, по результату это превращение эквивалентно реакции Виттига с фторметилефосфораном.

При реакциях монофтор-, фторхлор- и бромфторметилефосфоранов с альдегидами и несимметричными кетонами появляется возможность *цис-транс*-изомерии конечных продуктов*. В отличие от реакций с нефторированными активными фосфорилидами, которые часто стереоселективны^{2, 3, 11, 73, 74}, в случае галометилефосфоранов, как правило, образуются *цис*- и *транс*-олефины в приблизительно равных количествах^{3, 9, 11, 12, 14–16, 18, 21, 30, 32, 60}.

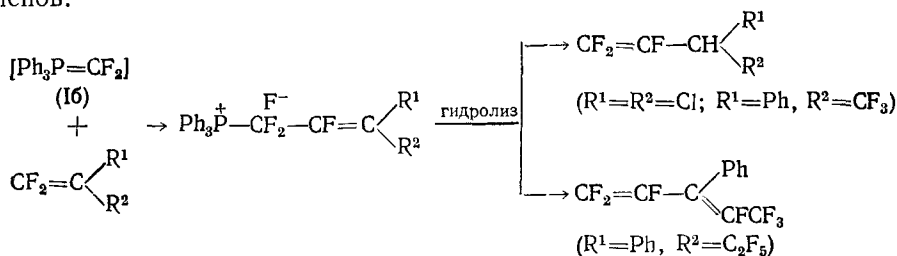


Лишь взаимодействие фторхлорметилефосфорана-трис(диметиламино)фосфорана (13) с эфирами фторкарбоновых кислот оказалось стереоселективным — при этом получают в основном *Z*-изомеры алкилполифторалкениловых эфиров^{18, 32} (см. стр. 541). Очевидно, здесь образуется лишь один из диастереоизомерных промежуточных фосфобетайнов:



* О механизме и стереохимии реакции Виттига см. 2–4, 73–77.

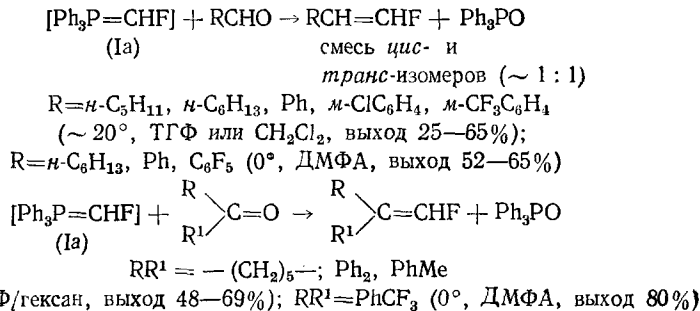
Синтетическое использование фторсодержащих галометиленфосфоранов практически ограничивается лишь реакцией Виттига. Однако имеются сведения (без экспериментальных подробностей)³⁸ о том, что дифторметилентрифенилфосфоран (Iб), генерированный действием ртути на бромид бромдифторметилтрифенилфосфония (уравнение (11)), реагирует с фторолефинами, образуя аллилфосфониевые соли — продукты «винильного» замещения атома фтора в олефине. Гидролиз этих солей приводит к расщеплению связи C—P и образованию олефинов или диенов:



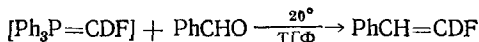
Ниже рассматриваются способы введения группировок =CHF, =CF₂, =CFCl и =CFBr с помощью реакции Виттига.

а) Введение группы =CHF

α-Гидро-α-фторолефины получают из фторметилентрифенилфосфорана (Iа), генерированного либо дегидрогалогенированием соли фторметилтрифенилфосфония (уравнение (1))^{8, 9, 11}, либо дегалогенированием соли иодфторметилтрифенилфосфония (уравнение (2))^{8, 10}. В реакцию вступают альдегиды (алифатические и ароматические)^{8–11} и кетоны (активированные и неактивированные)^{8, 10}:



Аналогично получен дейтерированный олефин (выход 48%)¹²:

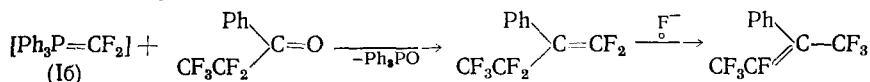


Из 2-тетрагидропиранилового эфира 17-кето-3β-окси-5-андростена образуется 17-фторметиленазамещенный стероид (выход 16%)⁹. Попытки получить этим методом фторметиленазамещенные сахара из соответствующих кетонов к успеху не привели¹⁵.

В случае неактивированных кетонов к лучшим результатам приводит генерирование илида (Iа) из фторметилфосфониевой соли (уравнение (1)), а в случае альдегидов и трифторацетофенона — из иодфторметилфосфониевой соли (уравнение (2)), с использованием илида *in situ* в диметилформамидном растворе⁸.

При использовании BuLi для дегидрогалогенирования фосфониевой соли по уравнению (1) полученный «олефинирующий раствор» вводят

При реакции с кетонами, содержащими перфторалкильные группы, часто наблюдается изомеризация терминального фторолефина в интернальный⁴⁴, например:

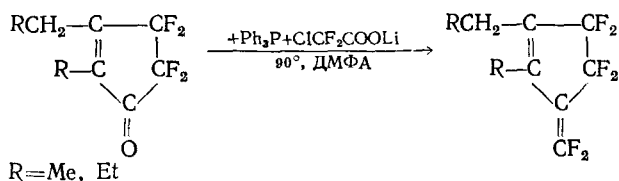

$$\text{Ph}_3\text{P} + \text{ClCF}_2\text{COOLi} + \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}_\text{F} \end{array} \xrightarrow[\text{DMFA}]{80-110^\circ} \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CF}_2 \\ \diagdown \\ \text{R}_\text{F} \end{array} \quad (40-50\%)$$

$\text{R}_\text{F} = \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{F}_7$

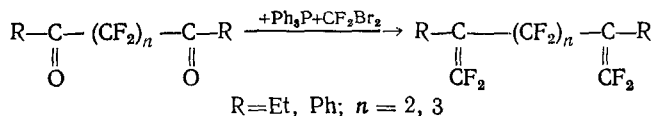
$$\text{ArC}(=\text{O})\text{COOR} \xrightarrow{+\text{Ph}_3\text{P}+\text{ClCF}_2\text{COONa}} \text{ArC}(\text{CF}_3)\text{COOR}$$
$$\text{EtCH}_2\text{C}(\text{CF}_2)_n\text{CCH}_2\text{Et} \xrightarrow[140-145^\circ, \text{ диглим}]{+\text{Ph}_3\text{P} + \text{ClCF}_2\text{COONa}} \begin{array}{c} \text{EtCH}_2-\text{C} \\ \parallel \\ \text{Et}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array} (\text{CF}_2)_n$$

Фторсодержащие цикlopентеноны (в отличие от соответствующих циклогексенонов) вступают в реакцию Виттига и дают с небольшими выходами диформетиленициклопентены⁴⁶:

* Предполагается^{43, 44}, что анион F⁻ генерируется при разложении илида (16) или непосредственно при декарбоксилировании ClCF₂COOM. Выход олефина *n*-O₂NC₆H₄CH=CF₂ из *n*-нитробензальдегида составляет всего 2%, выход продукта присоединения HF — *n*-O₂NC₆H₄CH₂CF₃ равен ~20%⁵⁰.



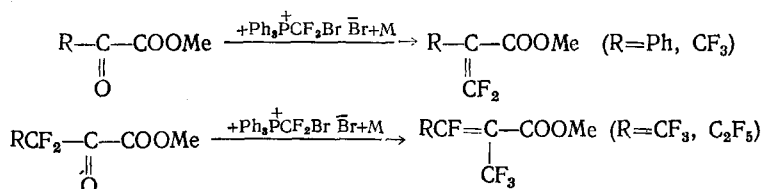
При другом способе получения илида (I6) — из Ph_3P и CF_2Br_2 (уравнение (4)) удастся вовлечь в реакцию Виттига и дикетоны²⁸:



Такой же способ генерирования илида (I6) с успехом применяется при реакции с PhCHO ^{23, 24, 29}, PhCH=CHCHO ²⁹, PhCOCF_3 ^{20, 25}, $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COCF}_3$ ²⁵, PhCOC_2F_5 ²⁵, $m\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COCF}_3$ ²⁵, $m\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COC}_2\text{F}_5$ ²⁵; выходы олефинов составляют 82—87%. Очевидно, этот метод является одним из наиболее удобных для введения дифторметиленовой группы при реакции Виттига с альдегидами и активированными кетонами. Однако при этом предъявляются особенно жесткие требования к осушке растворителей²⁹.

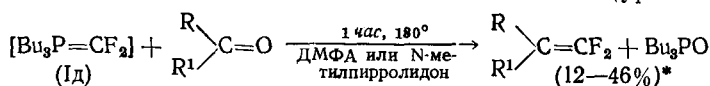
В случае реакции с альдегидами еще более удобным оказался метод генерирования дифторметилентрифенилфосфорана (I6) из Ph_3P , CF_2Br_2 и Zn (уравнение (10)). Таким путем легко получаются α, α -дифторолефины из $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$, $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{CHO}$, PhCHO (выходы ~80%), а также из PhCH=CHCHO (выход 33%)²⁹; при этом не требуется особенно тщательной осушки растворителей. При реакции с PhCOMe выход дифторолефина не превышает 5%.

Взаимодействием эфиров α -кетокислот с бромидом бромдифторметилтрифенилфосфония и металлом получены эфиры α -замещенных перфторакириловых кислот и продукты их изомеризации²⁸:



Дифторметилензамещенные сахара получены действием трифенилфосфина, дифтордихлорметана и KF на соответствующие кетопроизводные¹⁵. О промежуточном образовании илида (I6) при реакции бромистого бромдифторметилтрифенилфосфония с KF и PhCOF см. стр. 527.

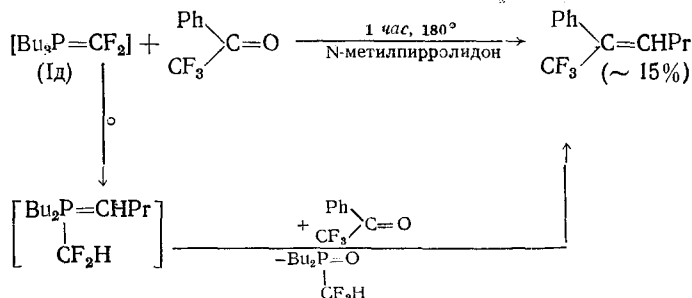
Поскольку дифторметилентрифенилфосфоран (I6), как правило, не вступает в реакцию Виттига с неактивированными кетонами, для получения соответствующих дифторолефинов следует использовать другие, более активные дифторметиленфосфораны. В работах^{51, 55} описано применение для этой цели дифторметилентрибутилфосфорана (Id), генерированного с помощью «галогенацетатного» метода (уравнение (15)):



* В более поздней работе²⁶ указывается, что выходы не превышают 10%.

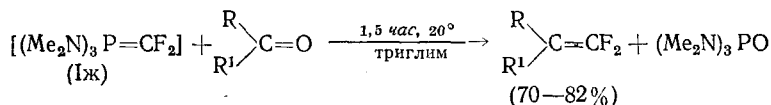
Реакция осуществляется *in situ* с циклогексаноном, бензофеноном и метилкетонами MeCOR ($\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$, Ph, 2-фурил-, 2-тиенил-). При реакции с гептальдегидом выход олефина $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CF}_2$ составляет всего 7%⁵¹.

При взаимодействии с трифторацетофеноном карбонильный кислород заменяется не на диформетиленовую, а на бутилиденную группу, вероятно, вследствие изомеризации илида (Id)^{43, 51}:



Действием диформетилтрибутилфосфорана (Id) на фенил- α -пиридилкетон, *n*-бензохинон, гексахлорацетон и камфару также не удалось получить α, α -дифторолефины⁵¹.

Наиболее удобным источником диформетиленовой группы при реакции Виттига с неактивированными кетонами является, очевидно, диформетилден-трис(диметиламино)фосфоран (Iж), генерированный из дибромдиформметана (уравнения (5) и (6))^{20, 26, 29, 31*}. Повышенная нуклеофильная активность илида (Iж), вызванная электронодонорным действием диметиламиногрупп, обеспечивает хорошие выходы дифторолефинов из циклогексанона, диэтилкетона, ацетофенона и пропиофенона^{20, 26}.



Реакция может осуществляться *in situ* или с предварительным генерированием «олефинирующего раствора»^{20, 26}. Однако следует применять растворители, очень тщательно высушенные²⁹.

Для реакции Виттига с активированными фторсодержащими кетонами этот метод, очевидно, непригоден, так как фторкетоны реагируют с трис(диметиламино)фосфином⁶⁴.

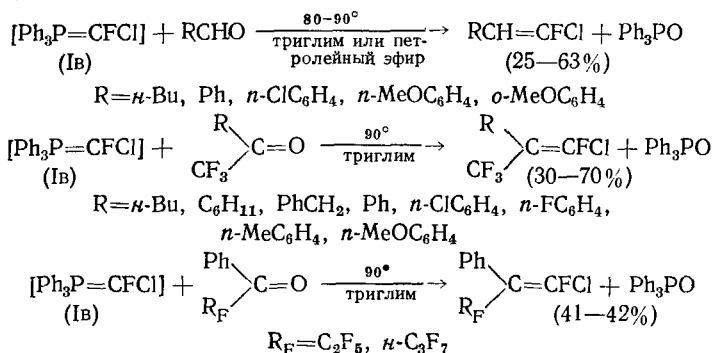
В реакциях с альдегидами с успехом используется илид (Iж), генерированный из $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$, CF_2Br_2 и Zn (уравнение (12)). Выход 1,1-дифтороктена-1 из $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$ составляет 77%. Из ацетофенона образуется α -метил- β, β -дифторстирол с выходом $\sim 40\%$ ²⁹. Тщательная осушка растворителя не требуется.

в) Введение группы $=\text{CFCI}$

Для получения α -фтор- α -хлоролефинов по реакции Виттига широко используются фторхлорметилтрифенилфосфоран (Iв) и фторхлорметилден-трис(диметиламино)фосфоран (Iз).

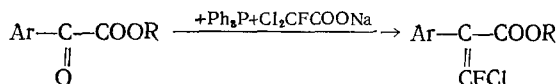
* О равновесии в системе $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PCF}_2\text{Br} + (\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} \rightleftharpoons (\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CF}_2$ (Iж) + $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PBr}_2$ см. стр. 525.

При генерировании илида (Iв) с помощью «галогенацетатного» метода (уравнение (16))^{14, 16} или его модификации (уравнение (19))⁶⁰ успешно осуществляется «олефинирование» альдегидов и активированных кетонов, причем образуются смеси *цис*- и *транс*-изомеров фторхлоролефинов (в соотношении ~ 1 : 1):

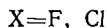
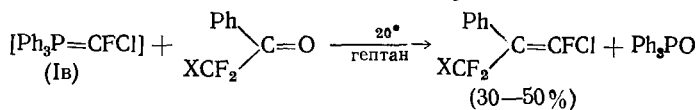


Неактивированные кетоны с трудом вступают в реакцию, так что илид (Iв) успевает разложиться^{14, 16}. Показано⁶⁰, что активность карбонильных соединений по отношению к фторхлорметилентрифенилфосфору (Iв) падает в ряду: $\text{n-ClC}_6\text{H}_4\text{CHO} > \text{PhCHO} > \text{PhCOCF}_3 > \text{PhCOMe}$. Бензофенон не удалось «олефинировать», а с ацетофеноном, циклопентаном и циклогексаном получены лишь небольшие выходы соответствующих олефинов^{14, 16, 60}. Не удалось также вовлечь в реакцию 1,2-диалкилгексафторциклогексеноны-3⁴⁶.

Из эфиров ароматических α -кетокислот получены эфиры α -арил- β -фтор- β -хлоракриловых кислот⁵⁴:



При генерировании илида (Iв) из Ph_3P , CHFCl_2 и *трет*-BuOK (уравнение (3)), требующем более мягких условий, чем получение по «галогенацетатному» методу, из циклопентанона образуется фторхлорметиленциклопентан с выходом 27%^{14, 16}. Сообщение¹³ о вовлечении в реакцию бензофенона не подтвердилось^{14, 16}. Этим методом получены также олефины из бензальдегида и из активированных кетонов^{14, 16}:



Еще один метод получения фторхлорметилентрифенилфосфорана (Iв) — из Ph_3P , CFCl_3 и Zn (60° в ДМФА), (уравнение (9)) — также позволяет вовлечь в реакцию Виттига только альдегиды (гептаналь, бензальдегид) и активированный кетон (трифторацетофенон)^{21, 33}; выход продукта из циклопентанона составляет всего 4%²¹.

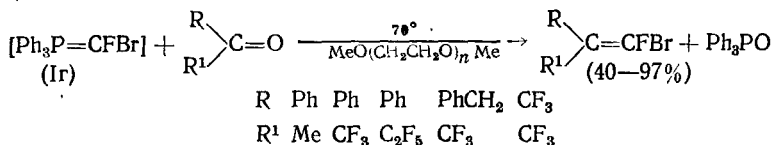
Кетосахарá удалось превратить во фторхлорметиленовые производные действием илида (Iв), генерированного из фтордихлорметилфенилртути по уравнению (20)¹⁵.

Очень удобным для получения α -фтор- α -хлоролефинов по реакции Виттига является, по-видимому, фторхлорметилен-трис-(диметиламино)фосфоран (Iз)^{18, 32, 33}. Этот илид генерируется дегалогенированием

* Эти ненасыщенные эфиры при попытках выделения полимеризуются, но их образование строго доказано с помощью спектроскопии ЯМР^{18, 32}.

г) Введение группы =CFBr

α -Бром- α -фторолефины получают по реакции Виттига с помощью бромфторметилентрифенилфосфорана (Ir), генерированного из трифенилфосфина и трибромфторметана (уравнение (4))^{30*}. Реакцию можно осуществлять либо *in situ*, либо с предварительным приготовлением устойчивого «олефинирующего» раствора. Ирид (Ir) довольно легко реагирует даже с неактивированными кетонами. В результате реакции Виттига образуются бромфторолефины в виде смесей *цис*- и *транс*-изомеров (в соотношении ~1:1):



Из рассмотренного материала ясно, что фторсодержащие галометилфосфораны являются высоко реакционноспособными промежуточными соединениями, которые могут с успехом применяться в синтезе фторолефинов и родственных соединений по реакции Виттига. Использование разнообразных методов генерирования и введение различных по характеру групп к атому фосфора позволяет направленно регулировать стабильность и нуклеофильную активность этих интермедиатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Маеркер, в сб. Органические реакции, т. 14, «Мир», М., 1967, стр. 287.
2. А. Д. Джонсон, Химия иридов, «Мир», М., 1969.
3. H.-J. Bestmann, O. Klein, в кн. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 5/1b, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, S. 383.
4. M. Schlosser, в кн. Methodicum Chemicum, ed. F. Korte, K. Niedenzu, H. Zimmer, v. 7, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1976, S. 529.
5. H. J. Bestmann, Angew. Chem. Intern. Ed., 16, 349 (1977).
6. H. Pommer, Там же, 16, 423 (1977).
7. H. J. Bestmann, R. Zimmermann, в кн. Organic Phosphorus Compounds, ed. by G. M. Kosolapoff, L. Maier, v. 3, Wiley — Intersci., N. Y., 1972, p. 1.
8. D. J. Burton, P. E. Greenlimb, J. Org. Chem., 40, 2796 (1975).
9. M. Schlosser, M. Zimmermann, Synthesis, 1969, 75.
10. D. J. Burton, P. E. Greenlimb, J. Fluorine Chem., 3, 447 (1974).
11. M. Schlosser, Tetrahedron, 34, 3 (1978).
12. M. Schlosser, M. Zimmerman, Chem. Ber., 104, 2885 (1971).
13. A. J. Speziale, K. W. Ratts, J. Am. Chem. Soc., 84, 854 (1962).
14. D. J. Burton, H. C. Krutzsch, J. Org. Chem., 35, 2125 (1970).
15. J. M. J. Tronchet, D. Schwarzenbach, F. Barbalat-Rey, Carbohydrate Research, 46, 9 (1976).
16. D. J. Burton, H. C. Krutzsch, Tetrahedron Letters, 1968, 71.
17. H. Teichmann, Z. Chem., 14, 216 (1974).
18. M. J. Van Hamme, D. J. Burton, J. Fluorine Chem., 13, 407 (1979).
19. D. J. Burton, D. G. Nae, J. Am. Chem. Soc., 95, 8467 (1973).
20. D. G. Nae, H. S. Kesling, D. J. Burton, Tetrahedron Letters, 1975, 3789.
21. M. J. Van Hamme, D. J. Burton, J. Fluorine Chem., 10, 131 (1977).
22. Пат. США 2786075 (1957); C. A., 51, 13917 (1957).
23. R. Rabinowitz, R. Markus, J. Am. Chem. Soc., 84, 1312 (1962).
24. Пат. США 3225106 (1965); C. A., 64, 8078 (1966).
25. D. G. Nae, D. J. Burton, J. Fluorine Chem., 1, 123 (1971).
26. D. G. Nae, D. J. Burton, Synth. Commun., 3, 197 (1973).
27. M. Hudlicky, Chemistry of Organic Fluorine Compounds, Ellis Horwood, Chichester, 1976, p. 343.
28. H. Tsao, Diss. Abstr. (B), 35, 5827 (1975).
29. S. Hayashi, T. Nakai, N. Ishikawa, D. J. Burton, D. G. Nae, H. S. Kesling, Chem. Letters, 1979, 983.

* Использование «галогенацетатного» метода (уравнение (16)) менее удобно³⁰.

30. R. W. Vanderhaar, D. J. Burton, D. G. Nae, J. Fluorine Chem., 1, 381 (1972).
31. D. G. Nae, D. J. Burton, VII Intern. Symp. on Fluorine Chemistry, Program and Abstracts, Santa Cruz, Calif., 1973, O-39.
32. M. J. Van Hamme, D. J. Burton, J. Organomet. Chem., 169, 123 (1979).
33. M. J. Van Hamme, Diss. Abstr. (B), 35, 5829 (1975).
34. Ник. А. Несмеянов, В. М. Новиков, ДАН СССР, 162, 350 (1965).
35. Nic. A. Nesmeyanov, V. M. Novikov, O. A. Reutov, J. Organomet. Chem., 4, 202 (1965).
36. Ник. А. Несмеянов, В. М. Новиков, О. А. Реутов, Ж. орг. химии, 2, 942 (1966).
37. Ник. А. Несмеянов, С. Т. Берман, Л. Д. Ашкенадзе, Л. А. Казицина, О. А. Реутов, Там же, 4, 1685 (1968).
38. J. A. Headly, Diss. Abstr. (B), 36, 6168 (1976).
39. H. S. Kesling, D. J. Burton, Tetrahedron Letters, 1975, 3355.
40. D. J. Burton, J. L. Hahnfeld, Fluorine Chem. Rev., 8, 119 (1977).
41. V. Franzen, Angew. Chem., 72, 566 (1960).
42. W. Kirmse, Carbene Chemistry, v. 1, Acad. Press, N. Y.—London, 1971, p. 137.
43. F. E. Herkes, D. J. Burton, J. Org. Chem., 32, 1311 (1967).
44. D. J. Burton, F. E. Herkes, Там же, 33, 1854 (1968).
45. R. S. Slagel, Chem. and Ind., 1968, 848.
46. D. J. Burton, E. A. Zawistowski, J. Fluorine Chem., 1, 347 (1972).
47. S. A. Fuqua, W. G. Duncan, R. M. Silverstein, Tetrahedron Letters, 1964, 1461.
48. D. J. Burton, F. E. Herkes, Там же, 1965, 1883.
49. D. J. Burton, F. E. Herkes, Там же, 1965, 4509.
50. S. A. Fuqua, W. G. Duncan, R. M. Silverstein, J. Org. Chem., 30, 1027 (1965).
51. S. A. Fuqua, W. G. Duncan, R. M. Silverstein, Там же, 30, 2543 (1965).
52. P. M. Barna, Chem. and Ind., 1966, 2054.
53. K. J. Klabunde, D. J. Burton, J. Am. Chem. Soc., 94, 820 (1972).
54. Брит. пат. 1228656 (1971); АИПС «Фтор», комплект 1, №№ 42, 43 (1972).
55. S. A. Fuqua, W. G. Duncan, R. M. Silverstein, Tetrahedron Letters, 1965, 521.
56. Брит. пат. 1345184 (1974); АИПС «Фтор», комплект 12, №№ 658—679 (1974).
57. G. A. Wheaton, D. J. Burton, J. Fluorine Chem., 9, 25 (1977).
58. Ник. А. Несмеянов, Л. П. Храмова, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 2089.
59. Ник. А. Несмеянов, Я. С. Васяк, О. А. Реутов, Ж. орг. химии, 4, 385 (1968).
60. H. Yamataka, T. Ando, W. Funasaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 756 (1968).
61. С. П. Макаров, А. Я. Якубович, В. А. Гинсбург, А. С. Филатов, М. А. Энглин, Н. Ф. Привезенцева, Т. Я. Никифорова, ДАН СССР, 141, 357 (1961).
62. R. A. Milsch, J. Am. Chem. Soc., 89, 6297 (1967).
63. V. Mark, Tetrahedron Letters, 1964, 3139.
64. F. Ramirez, C. P. Smith, Там же, 1966, 3651.
65. D. H. Brown, K. D. Crosbie, J. I. Darragh, D. S. Ross, D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc., A, 1970, 914.
66. D. J. Burton, F. E. Herkes, K. J. Klabunde, J. Am. Chem. Soc., 88, 5042 (1966).
67. R. Appel, F. Knoll, H. Veltmann, Angew. Chem. Intern. Ed., 15, 315 (1976).
68. D. L. Dull, I. Baxter, H. S. Mosher, J. Org. Chem., 32, 1622 (1967).
69. H. J. Bestmann, H. Dornauer, K. Rostock, Chem. Ber., 103, 2011 (1970).
70. D. J. Burton, G. A. Wheaton, Tetrahedron Letters, 1976, 895.
71. M. Schlosser, K.-F. Christmann, Synthesis, 1969, 38.
72. M. Schlosser, K. F. Christmann, A. Piskala, D. Coffinet, Там же, 1971, 29.
73. A. S. Arora, I. K. Ugi, в кн. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 5/1b, G. Thieme Verlag Stuttgart, 1972, S. 728.
74. M. Schlosser, в кн. Topics in Stereochemistry, ed. E. L. Eliel, N. L. Allinger, v. 5, Wiley — Intersci., N. Y., 1970, p. 1.
75. M. Schlosser, K. F. Christmann, Ann., 708, 1 (1967).
76. M. Schlosser, H. B. Tuong, Angew. Chem. Intern. Ed., 18, 633 (1979).
77. H. J. Bestmann, K. Roth, E. Wilhelm, R. Böhme, H. Burzlaff, Там же, 18, 876 (1979).
78. M. Schlosser, K. F. Christmann, Там же, 3, 636 (1964).
79. Пат. ЮАР 6707597 (1968); С. А., 71, 91162 (1969).
80. Пат. США 4097674 (1978); АИПС «Фтор», комплект 6, № 619, (1979).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва