

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 8

АВГУСТ — 1982

ТОМ L

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.124 : 542.91 : 546.226'16'131 : 547.412.532 : 661.723

РЕАКЦИИ ПЕРОКСИДИСУЛЬФУРИЛДИФТОРИДА
И ГАЛОГЕНФТОРСУЛЬФАТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ*Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кузнецова Л. Д.,
Кротович И. Н.*

Обобщены и систематизированы литературные данные по реакциям пероксидисульфурилдифторида и галогенфторсульфатов с различными классами органических соединений, а также по методам получения и свойствам указанных реагентов. Особое внимание уделено возможности осуществления селективных реакций, которые, по-видимому, предопределяют дальнейшее широкое использование пероксидисульфурилдифторида и галогенфторсульфатов в синтетических целях.

Библиография — 226 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1258
II. Свойства пероксидисульфурилдифторида и галогенфторсульфатов	1259
III. Методы синтеза пероксидисульфурилдифторида и галогенфторсульфатов	1262
IV. Замещение атомов водорода, галогенов и некоторых функциональных групп	1264
V. Присоединение пероксидисульфурилдифторида и галогенфторсульфатов к непредельным соединениям	1274
VI. Окисление некоторых азот-, серу-, селен- и подсодержащих органических соединений, а также карбоновых кислот	1279
VII. Заключение	1281

I. ВВЕДЕНИЕ

Пероксидисульфурилдифторид $(\text{OSO}_2\text{F})_2$ и галогенфторсульфаты HalOSO_2F , впервые синтезированные в конце 50-х — начале 60-х годов [1—7], сравнительно недавно привлекли внимание химиков-органиков как исключительно активные реагенты, позволяющие осуществить в ряде случаев недоступные ранее превращения и глубже понять природу реакционной способности многих органических соединений, в том числе и таких, которые считались наиболее инертными.

Пероксидисульфурилдифторид и галогенфторсульфаты генетически связаны между собой, хотя они в известной степени различны по своей реакционной способности.

Пероксидисульфурилдифторид — перекись фторсульфоновой кислоты — отличается от большинства известных перекисей полным отсутствием взрывчатых свойств и высокой стабильностью в индивидуальном состоянии. В силу своего строения, являясь поставщиком радикала OSO_2F , он обычно рассматривается как один из наиболее эффективных радикальных агентов. Но известны и процессы прямого окисления, более изученные в случае неорганических веществ.

Галогенфторсульфаты представляют собой смешанные ангидриды соответствующих кислородных кислот галогенов (например, хлорноватистой, бромноватистой) и фторсульфоновой кислоты. Название «галогенфторсульфаты» используется наряду с термином «фторсульфаты галогенов».

Ввиду близости электроотрицательностей атома фтора и фторсульфатной группы, для фторсульфата фтора более свойственны реакции радикального типа. Во фторсульфатах хлора, брома и иода атомы галогенов в результате поляризации несут положительный заряд, так что эти соединения являются весьма эффективными электрофилами.

Так как пероксидисульфурилдифторид до последнего времени являлся необходимым предшественником галогенфторсульфатов (кроме фторсульфата фтора), то естественно, что его свойства изучены в большей степени.

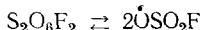
Для компактности изложения материала наряду с общепринятой номенклатурой (например, $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ — метилфторсульфат) нами в ряде случаев, как и в большинстве оригинальных работ, фторсульфатная группа рассматривается в качестве заместителя: $\text{CCl}_2(\text{OSO}_2\text{F})_2$ — бис(фторсульфато)дихлорметан, $\text{C}(\text{OSO}_2\text{F})_4$ — тетра(фторсульфато)метан.

Отдельные вопросы химии пероксидисульфурилдифторида и галогенфторсульфатов изложены в работах [8—10], однако достаточно полных обобщений еще нет, и в настоящем обзоре сделана попытка восполнить этот недостаток.

II. СВОЙСТВА ПЕРОКСИДИСУЛЬФУРИЛДИФТОРИДА И ГАЛОГЕНФТОРСУЛЬФАТОВ

Пероксидисульфурилдифторид, фторсульфаты хлора и брома — легкокипящие жидкости, фторсульфат фтора — газ, а фторсульфат иода и *трис*-фторсульфаты брома или иода — легкоплавкие вещества (см. таблицу). Для перечисленных соединений подробно изучены ИК- и КР-спектры [3, 11, 22—29], а также спектры ЯМР ^{19}F [3, 7, 12, 30—36].

Высокая реакционная способность пероксидисульфурилдифторида обусловлена легкостью диссоциации его на радикалы [3, 14—19, 37].



Значения мольной энергии диссоциации связи $\text{O}-\text{O}$ в пероксидисульфурилдифториде и связи $\text{O}-\text{Hal}$ во фторсульфатах хлора и фтора приведены в таблице. Методом ССП МО ЛКАО проведен расчет для фторсульфатного радикала [38], исследованы его ИК-спектр [39] и спектр

ТАБЛИЦА 1

Некоторые физико-химические свойства пероксидисульфурилдифторида и галогенфторсульфатов *

Соединение	Т пн., °C	Т кип., °C **	$d_{4}^{25}/\text{г/см}^3$	Ссылки	$E, \text{кДж/моль}$	$\lambda_{\text{ис}}, \text{кДж/моль}$	Константа Трутона	Ссылки
$(\text{FSO}_2\text{O})_2$	-55,4	67,1	1,6450 (35,5)	[3]	92,048***	31,882	22,4	[3]
FOSO_2F	-158,5	-31,3	—	[2]	$138,072 \pm 1,225$	—	—	[20]
$\text{ClOSO}_2\text{F} ****$	-84,3	45,1	1,711 (20)	[7]	$188,280 \pm 6,276$	32,049	24,0	[7, 21]
$\text{BrOSO}_2\text{F} *****$	-31,5	117,3	2,238 (25)	[12]	—	36,275	22,05	[6]
$\text{Br}(\text{OSO}_2\text{F})_3$	59	—	—	[6]	—	—	—	—
IOSO_2F	51,5	200	—	[13]	—	—	—	—
$\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_3$	32,2	—	—	[6]	—	—	—	—

* Обозначения: E — энергия диссоциации связей $\text{O}-\text{O}$ или $\text{O}-\text{Hal}$; $\lambda_{\text{ис}}$ — скрытая теплота испарения.

**При 760 мм рт. ст.

*** Другие значения E : $91,221 \pm 0,628$ [14]; $97,487$ [15]; $112,968$ [16]; $104,60$ [17]; $93,722 \pm 3,766$ кДж/моль [18, 19].

**** По данным [11], т. кип.=43,4° С, $\lambda_{\text{ис}}=31,610$ кДж/моль, константа Трутона 23,8.

***** По данным [6], т. кип.=120,5° С, $d_{4}^{25}=2,600$ г/см³.

поглощения в видимой области [14, 15, 40—42], а также спектр флуоресценции при возбуждении лазерным излучением [43—46].

Растворы пероксидисульфурилдифторида во фторсульфоновой кислоте, в отличие от растворов, например, фторсульфата иода [13], не обладают электропроводностью [47].

Пероксидисульфурилдифторид и галогенфторсульфаты являются высоко реакционноспособными соединениями. Хранить их (кроме фторсульфата фтора) лучше в запаянных стеклянных ампулах; при этом не наблюдается никаких изменений в образцах даже через несколько месяцев. Большинство реакций можно проводить в аппаратуре из стекла пирекс, но при повышенных температурах обычно используют кварц, тefлон, нержавеющую сталь, никель и монель-металл.

В отсутствие органических соединений пероксидисульфурилдифторид, фторсульфаты хлора, брома и иода не чувствительны к внешним воздействиям (удару, кратковременному контакту с открытым пламенем) и к изменению фазового состояния, однако для фторсульфата фтора отмечают высокую склонность к взрывному разложению даже при температурах ниже 0° С [48], что, по-видимому, характерно для сжиженного FOSO₂F. Обычное термическое разложение фторсульфата фтора при 236—263° приводит к фтористому сульфурилу и кислороду [49], а в присутствии хлора при 90—110° образуются пероксидисульфурилдифторид, монофторид хлора и небольшое количество фторсульфата хлора [50]. Обе реакции изучены кинетически, расчетные данные хорошо совпадают с экспериментом [51].

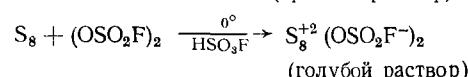
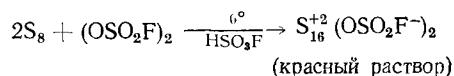
Как пероксидисульфурилдифторид, так и галогенфторсульфаты при комнатной температуре энергично взаимодействуют со следами влаги, бензолом, ацетоном и другими органическими соединениями (иногда с воспламенением). Жидкие фторсульфат хлора и пероксидисульфурилдифторид воспламеняют неполностью фторированные смазки. Пероксидисульфурилдифторид при пониженных температурах значительно менее реакционноспособен, чем фторсульфаты хлора и особенно фторсульфат брома. Поэтому пероксидисульфурилдифторид в ряде случаев склонен накапливаться в реакционной массе; при повышении температуры это может явиться причиной бурной реакции и выброса смеси. Аналогично ведет себя пероксидисульфурилдифторид и в воде со льдом, где он первоначально выпадает в виде нижнего слоя.

Приведенные факты свидетельствуют о высокой агрессивности указанных реагентов; экспериментальные работы с ними требуют надежной защиты от влаги воздуха, являются потенциально опасными, должны выполняться с достаточной осторожностью и соблюдением мер защиты.

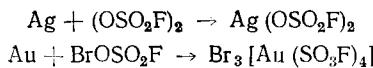
Для повышения селективности реакций обычно используют пониженные (вплоть до —100°) температуры, инертные (высокофторированные) растворители, очень медленное смешение реагентов (например, диффузией в вакууме) и подобные приемы. По-видимому, весьма перспективен метод генерирования пероксидисульфурилдифторида *in situ* электрохимическим способом [52—54].

Рассматривая более детально свойства пероксидисульфурилдифторида и галогенфторсульфатов, следует подчеркнуть, что они энергично взаимодействуют со многими элементами (реакции пероксидисульфурилдифторида с галогенами приведены в следующей главе), их гидридами, окисями, перекисями и солями.

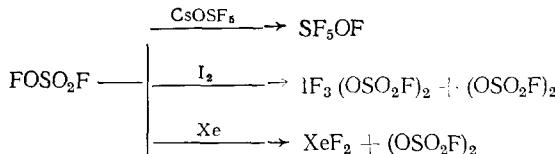
Пероксидисульфурилдифторид легко окисляет серу [55—57], селен [58, 59], теллур [60, 61] и сурьму [62], причем на первой стадии образуются комплексные катионы, например [56, 57]:



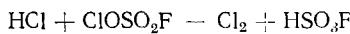
Многочисленные соли фторсульфоновой кислоты, в том числе комплексные, получены обработкой металлов, их окисей или солей пероксидсульфурилфторидом (материал до 1972 г. включительно обобщен в обзоре [9]) или галогенфторсульфатами; интенсивные работы продолжаются [63—73], например, предложены также следующие пути синтеза [67, 73]:



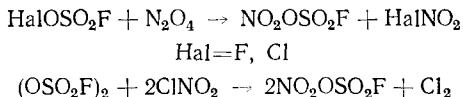
Фторсульфат фтора легко фторирует не только соли [74], бром [7], иод [75], но при 170—180° и ксенон [76]:



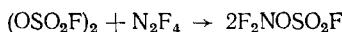
Пероксидсульфурилдифторид энергично взаимодействует с аммиаком, сероводородом и хлористым водородом [77]; с последним легко реагирует и фторсульфат хлора [78]:



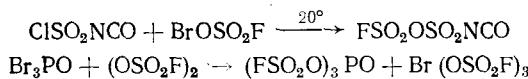
Основными продуктами реакции пероксидсульфурилдифторида [79—82], фторсульфатов фтора [83], хлора [78] и брома [82] с окисью, тетраокисью и пентаокисью азота, а также пероксидсульфурилдифторида с нитрил- и нитрозилхлоридами [82] являются нитрил- и нитрозилфторсульфаты, например:



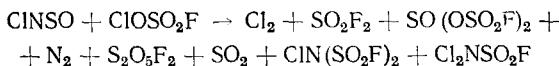
Пероксидсульфурилдифторид энергично взаимодействует с тетрафторгидразином [84, 85]:



Замещением атомов галогенов в хлорсульфоновой кислоте [86], хлорсульфонилизоцианате [87], бромокиси [88] или хлорокиси фосфора [89] при действии фторсульфата хлора, фторсульфата брома или пероксидсульфурилдифторида получены соответствующие фторсульфаты:



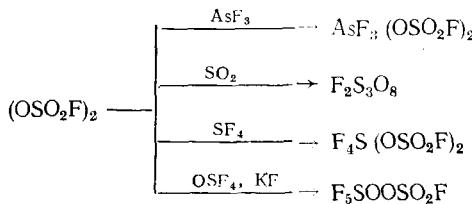
Аналогично реагируют SO_2Cl_2 [89], SOCIF [55], SeOCl_2 [90]. Реакция с N-хлорсульфиниламином сложнее [91]:



Фторсульфаты хлора [92, 93] и брома [94] использованы для получения перхлоратов хлора и брома:

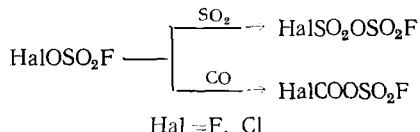


Пероксидсульфурилдифторид только окисляет трехфтористый фосфор, фтористый тионил и окись углерода [55, 95, 96], но присоединяется к трифториду мышьяка [97], сернистому ангидриду [5, 55, 98, 99] и четырехфтористой сере [55, 99]; из тионилтетрафторида в присутствии фторида калия получают смешанную перекись [100]:



Реакции с CO [95, 96], SO₂ [98, 99] и SF₄ [99] изучены кинетически.

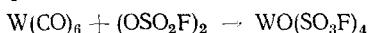
Фторсульфат фтора [75, 101—104] и (уже при комнатной температуре) фторсульфат хлора [78] легко присоединяют сернистый ангидрид и окись углерода:



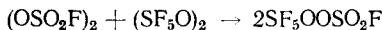
Кинетика процесса для SO₂ [101] и CO [103, 104] изучалась при 60—120° и 30—90° соответственно.

Пероксидисульфурилдифторид и фторсульфат фтора не удалось присоединить к дифтордиазину [105].

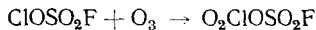
Карбонилы металлов при взаимодействии с пероксидисульфурилдифторидом образуют соли фторсульфоновой кислоты различного состава [55, 106, 107], например:



Хотя рассматриваемые реагенты относятся к числу наиболее энергичных окислителей, тем не менее подробно изучалась возможность повышения степени окисления атомов галогена в галогенфторсульфатах. Исследовалось также взаимодействие пероксидисульфурилдифторида с OF₂ [32, 108], ClO₂ [109], I₂O₄ и I₂O₅ [110—112], (SF₅O)₂ [113] и (SeF₅O)₂ [114], например:



Фторсульфат хлора (но не брома) легко взаимодействует с озоном при 0° [115]:



Для окисления фторсульфата хлора использовалась также окись трифторида хлора [116]. Обработкой фторсульфата иода хлором и бромом получены фторсульфаты IHal₂OSO₂F и I₂HalOSO₂F (Hal = Cl, Br) [13, 117]; взаимодействие ICl₂OSO₂F и IBr₂OSO₂F приводит к IBrClOSO₂F [118].

Приведенные основные направления реакций пероксидисульфурилдифторида и галогенфторсульфатов (окисление, введение фторсульфатной группы или галогенирование и присоединение к непредельным соединениям), как правило, характерны и для реакции с органическими соединениями.

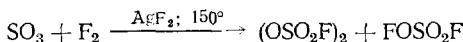
III. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПЕРОКСИДИСУЛЬФУРИЛДИФТОРИДА И ГАЛОГЕНФТОРСУЛЬФАТОВ

Пероксидисульфурилдифторид и галогенфторсульфаты еще не стали легко доступными и широко используемыми реагентами, но способы их получения отработаны и описаны достаточно подробно.

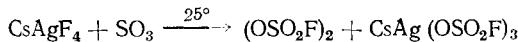
Ранние методы синтеза в историческом аспекте рассмотрены в обзорах [8, 9], где также приведены сведения (частично дополненные в обзоре [119] и некоторых работах [27, 120]) о родственных соединениях, содержащих поликатионы Br_n⁺SO₃F⁻ (n=2, 3) и I_n⁺SO₃F⁻ (n=2÷7).

В настоящее время для получения пероксидисульфурилдифторида наиболее приемлемым, по-видимому, остается фторирование серного

ангидрида фтором в присутствии дифторида серебра [121, 122]:

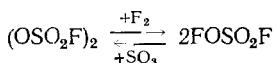


Реакция многократно воспроизводилась [1—4, 48, 55, 100, 121, 123]; основной ее недостаток — возможность образования потенциально опасного фторсульфата фтора [48, 122]. Варьируя условия, последний можно выделять в качестве основного продукта [2—4]. Небольшие количества пероксидисульфурилдифторида рекомендовано [9] получать при 170° в статических условиях без катализатора [100]. Более целесообразно для этой цели, по-видимому, использовать комплексную соль CsAgF_4 [124]:



Методы синтеза пероксидисульфурилдифторида электролизом фторсульфоновой кислоты в присутствии фторсульфата калия в вакууме при -23° (выход по току 55%) [123], фотохимическим фторированием серного ангидрида фтором [125—127] и фторированием при 200° фторсульфатов меди или никеля [123], (за исключением генерирования $(\text{OSO}_2\text{F})_2$ *in situ* [52—54]), очевидно, не представляют промышленного интереса. В указанных фотохимических реакциях и при взаимодействии фторидов кислорода с серным [127—129] и особенно сернистым [128, 130] ангидридом образуется не только фторсульфат, но и пероксифторсульфат фтора FOOSO_2F . Фторсульфат фтора и фтористый сульфурил получены фотохимическим фторированием $\text{F}_2\text{S}_3\text{O}_8$ [131].

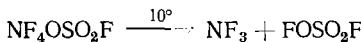
Фотохимическое [108] или термическое [5, 132] фторирование пероксидисульфурилдифторида приводит к фторсульфату фтора, обработкой которого серным ангидридом при 90—300° [3, 20, 55] или УФ-облучении [126, 127, 133] вновь получают пероксидисульфурилдифторид:



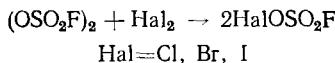
К довольно экзотическим методам синтеза пероксидисульфурилдифторида относятся фторирование серного ангидрида и фторсульфоновой кислоты фторидами ксенона [76, 134—139], пентафторидом хрома [140], гексафторидом урана [141, 142] и трифторметилгипофторитом [143], разложение фторсульфата серебра [67], описанные выше реакции [75, 76], а также окисление фторсульфоновой кислоты по схеме [144]:



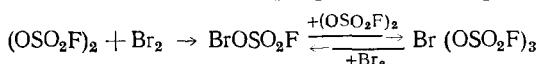
Очень чистый фторсульфат фтора образуется при разложении фторсульфата тетрафтораммония [145]:



Фторсульфаты хлора, брома и иода получают обработкой пероксидисульфурилдифторида соответствующими галогенами.



Реакция с хлором требует довольно жестких условий — нагревания смеси реагентов до 125° в автоклаве в течение 5 дней [7]; изучена кинетика процесса [21]. Сравнительно недавно с помощью спектров показано, что во фторсульфоновой кислоте хлор взаимодействует с $(\text{OSO}_2\text{F})_2$ уже при комнатной температуре [146]. Бром [6, 12] и иод [6, 13, 119] реагируют при 25°, причем, в зависимости от мольных соотношений, можно получать либо моно-, либо *трис*-фторсульфаты брома или иода:

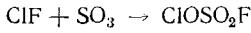


Из сказанного следует, что в общем случае доступность галогенфторсульфатов определяется наличием пероксидисульфурилдифторида. Интер-

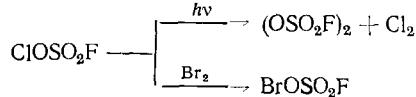
речено отметить, что взаимодействие монохлорида иода с пероксидисульфурилдифторидом приводит к *трист*-фторсульфату иода [55]:



Другой путь к получению указанных реагентов основан на синтезе фторсульфата хлора присоединением монофторида хлора к серному ангидриду [11, 35, 147, 148]:



Исходные вещества конденсируют при -196° и медленно нагревают до комнатной температуры [11, 35, 148]. Из образующегося с почти количественным выходом фторсульфата хлора при УФ-облучении получают пероксидисульфурилдифторид (выход 94—97%) [11, 149], а обработкой бромом — фторсульфат брома с выходом 93% [148]:

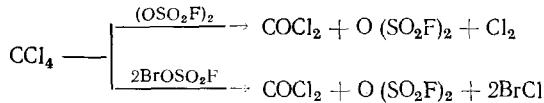


Сообщение о возможности образования фторсульфата хлора в реакции хлористого нитрила с ангидридом фторсульфоновой кислоты [150] не нашло дальнейшего подтверждения.

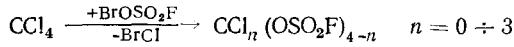
Таким образом, методы синтеза пероксидисульфурилдифторида и галогенфторсульфатов не отличаются особой сложностью, и они вполне могут быть получены в любой лаборатории, где проводятся работы со фтором или фторидами.

IV. ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМОВ ВОДОРОДА, ГАЛОГЕНОВ И НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Ввиду высокой агрессивности пероксидисульфурилдифторида и галогенфторсульфатов изучение их реакций с органическими соединениями было начато на примере полностью галогенированных производных. При этом уже в начале 60-х годов было показано, что как пероксидисульфурилдифторид [55], так и фторсульфаты брома [6, 12] и иода [13] при комнатной температуре энергично взаимодействуют с четыреххлористым углеродом, образуя фосген:



Формально приведенные реакции могут рассматриваться как прямое окисление, но нельзя исключить и промежуточного образования, а затем распада *бис*(фторсульфато)дихлорметана. Последнее предположение вскоре подтвердилось, и при -22° были получены, в зависимости от соотношения реагентов, моно-, *бис*-, *трис*- и *тетракис*(фторсульфато)метаны [89]:



По-видимому, второй атом хлора в четыреххлористом углероде несколько легче замещается на фторсульфатную группу фторсульфатом брома, так как даже при пятикратном избытке четыреххлористого углерода наряду с моно- образуется и *бис*(фторсульфато)дихлорметан [89].

Дальнейшее изучение реакционной способности рассматриваемых реагентов показало, что пероксидисульфурилдифториду наиболее свойственно замещение на фторсульфатную группу атомов водорода в алканах, в том числе в водородсодержащих полихлорфторалканах, но не в бромалканах, а также в OH^- , NH_3 , NH_2^- и подобных группах. Для замещения атомов галогена (иногда даже атомов фтора) на фторсульфатную группу более эффективны фторсульфаты хлора и брома. Хлорирующее (бромирующее) действие последних в реакциях с алканами

обычно не проявляется, но данное правило не распространяется на функциональные группы и ароматические соединения.

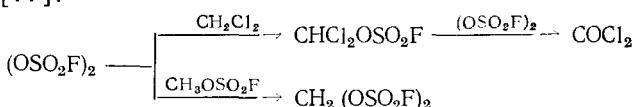
При этом надо иметь в виду, что образующаяся при замещении атомов водорода пероксидисульфурилдифторидом фторсульфоновая кислота нередко способствует деструкции продуктов реакции. Замещение же атомов галогена при действии фторсульфатов хлора и брома сопровождается выделением соответствующего галогена или смешанного галогена, которые удаляются значительно легче.

Далее рассматриваются взаимодействия пероксидисульфурилдифторида, а затем галогенфторсульфатов с различными связями и группировками.

A. Алифатические соединения

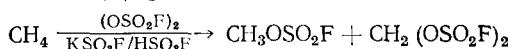
I. ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМОВ ВОДОРОДА В АЛКАНАХ И ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНАХ

Пероксидисульфурилдифторид уже при -25° успешно замещает атом водорода в хлористом метилене на фторсульфатную группу [77]. Попытка замещения второго атома водорода к успеху не привела, и был выделен только фосген, в отличие от взаимодействия с метилфторсульфатом, где гладко и с высоким выходом образуется бис(фторсульфато)метан [77]:



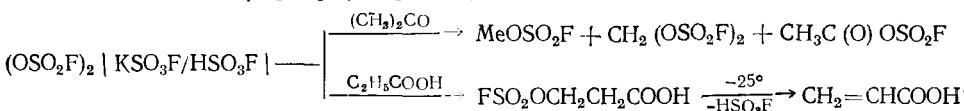
Реакция с хлористым метиленом проводилась в трихлорфорторметане; в отсутствие последнего наблюдались сильные взрывы.

По-видимому, достаточно однозначные результаты достигаются, если используется пероксидисульфурилдифторид в момент образования при электролизе. Так, барботированием метана в анодное пространство электролитической ячейки, содержащей 1 M раствор фторсульфата калия во фторсульфоновой кислоте, в зависимости от плотности тока, температуры и дисперсности газового потока могут быть избирательно получены метилфторсульфат (выход 1—61%) или бис(фторсульфато)метан (выход от 6 до 63%) [52—54].

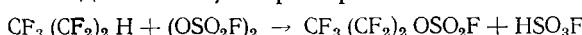


Аналогичные результаты получены и для этана [52, 53]. Изучена кинетика процесса [54], которая позволяет говорить о радикальном механизме реакции.

Ацетон в этих условиях расщепляется, из уксусной кислоты образуется бис(фторсульфато)метан, а в пропионовой кислоте на фторсульфатную группу замещается атом водорода в β -положении, что приводит к малостабильной β -фторсульфатопропионовой кислоте [52].



Пероксидисульфурилдифторид, как это впервые было показано в 1972 г. [151], эффективен даже по отношению к исключительно инертным для радикального замещения первичным атомам водорода в моногидрохлорфтор- и моногидроперфторалканах [77, 151]. Реакция осуществлена с дихлорфтор- и трифторметанами, моногидроперфторэтаном [77] и моногидроперфторпропаном [151] при комнатной температуре или при нагревании до 40—50°, например:

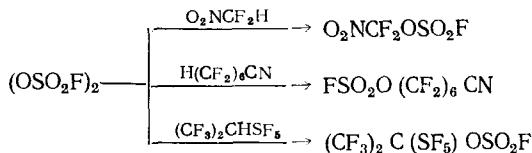


Вторичные атомы водорода в 2-гидро-2-хлор- и 2-гидроперфторпропанах еще легче (при 5—10°) замещаются на фторсульфатную группу, однако из 2,2-дигидрогексафторпропана получен лишь гексафтораце-

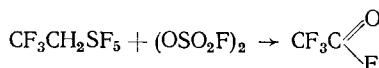
гон [152]:



Об избирательности действия пероксидисульфурилдифторида по отношению к атому водорода свидетельствует успешное замещение последнего в дифторнитрометане [153], α -гидроперфторпропанонитриле [152] и ω -гидроперфторгептанонитриле [151], в 1-гидротетрафторэтапульфурпентафториде и 2-гидрогексафтор-2-пропилсульфурпентафториде [154]:



Обработка 2,2,2-трифторэтапульфурпентафторида двумя молями пероксидисульфурилдифторида привела только к трифторацетилфториду [154]:



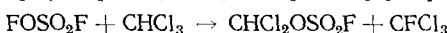
Радикальная природа рассмотренных реакций не вызывает сомнения, однако примеров димеризации углеводородных радикалов, образующихся в результате отрыва атома водорода фторсульфат-радикалом, отмечено не было.

По мнению авторов [151], доказательство действительного существования подобных радикалов они получили путем обработки пленки из сополимера винилденфторида и перфторпропилена газообразным пероксидисульфурилдифторидом при 50° , что позволяет ввести в образец достаточно большое число фторсульфатных групп (содержание серы 7,21%). Даже после удаления этих групп действием водного пиридина полимер оставался жестким и нерастворимым в ацетонитриле, что объясняется его «сшитым» характером [151].

Пероксидисульфурилдифторид также легко взаимодействует с калиевыми солями бромдинитрометана [153] и динитроацетонитрила [100]. Предполагается ион-радикальный механизм реакции [100]:

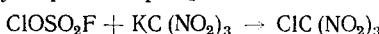


Как отмечалось выше, галогенфторсульфаты при обычных температурах инертны по отношению к СН-связи, но энергично замещают галогены. Исключение, по-видимому, составляет лишь фторсульфат фтора, который уже при -78° в газовой фазе реагирует с хлороформом, образуя дихлорметилфторсульфат (80%) и трихлорфторметан (13%) [155]:



Хотя в основном процесс направлен на замещение галогена, однако замещение атома водорода на фтор в этих условиях, по всей видимости, нельзя объяснить действием монофторида хлора.

Для хлорирования солей нитроформа и динитроацетонитрила успешно использован фторсульфат хлора [153]:



2. ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМОВ ГАЛОГЕНА В ГАЛОГЕНАЛКАНАХ И ГАЛОГЕАНГИДРИДАХ КАРБОНОВЫХ И СУЛЬФОКИСЛОТ

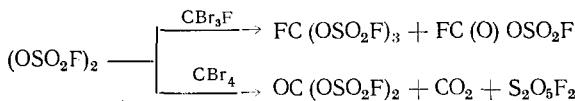
В отличие от рассмотренных выше реакций пероксидисульфурилдифторид при комнатной или пониженной температуре избирательно замещает атомы брома в бромистом метиле [77] и в 1-бромпропане [156] на фторсульфатную группу:



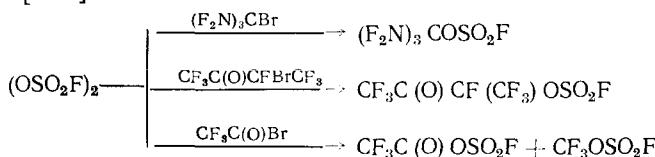
По всей видимости, в данном случае пероксидисульфурилдифторид

лишь в первый момент замещает атомы брома, так как образующийся фторсульфат брома намного активнее в этом процессе. Выделяющийся бром легко взаимодействует с пероксидисульфуроилдифторидом, генерируя фторсульфат брома. Этими обстоятельствами объясняются и селективность приведенных реакций, и легкость замещения атомов брома в других бромсодержащих соединениях.

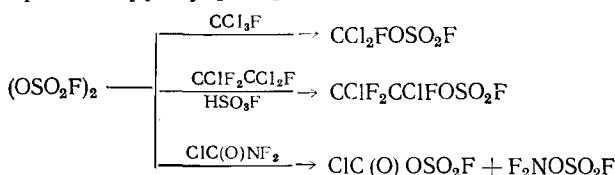
Так, пероксидисульфуроилдифторид успешно замещает атомы брома в бромтрифтор- [157], дубромдифтор-, трибромфтор- и тетрабромметанах [158]. В последних двух примерах образуются карбанилсодержащие соединения, в том числе малостабильный карбонил-*бис*(фторсульфат) [158]:



Реакция распространена также на бром-*трист*(дифторамино) метан [159], 3-бромгептафтор-2-бутион [160] и бромангидрид трифторуксусной кислоты [161]:

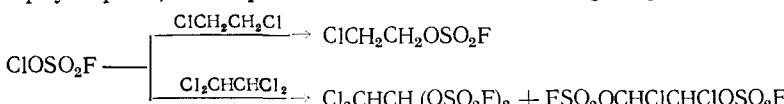


Значительно труднее замещаются пероксидисульфуроилдифторидом атомы хлора. В сравнительно мягких условиях, как отмечалось выше, реагируют лишь четыреххлористый углерод (при 25° образуется фосген [55]) и трихлорфторометан (20 дней, 40° [142]). Заместить атомы хлора на фторсульфатные группы в хлортрифторометане удалось лишь нагреванием реагентов при 150° и давлении 304·10⁵ Н/м² в течение 5 дней [157]. 1,1,2-Трихлортрифторэтан, как это показано спектрально [146], реагирует также при 150° и лишь в присутствии фторсульфовой кислоты. В дифтораминокарбонилхлориде пероксидисульфуроилдифторид замещает дифтораминогруппу [162]:



Единственный пример замещения фторсульфатом фтора атома хлора в хлороформе описан выше [155].

Фторсульфат хлора уже при температуре ниже 0° С успешно используется для получения хлорметил- и хлорэтилфторсульфатов из хлористого метиlena и дихлорэтана [86, 163]. Обработка *симм*-тетрахлорэтана двумя молями фторсульфата хлора приводит к смеси 1,1- и 1,2-*бис*(фторсульфато)дихлорэтанов в отношении 3 : 1 [164]:



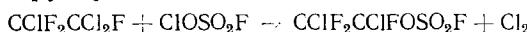
При температуре —40° фторсульфат хлора селективно замещает атом хлора в алкилмонохлорацетатах на фторсульфатную группу [86], [163]:



Образующиеся эфиры фторсульфатоуксусной кислоты при комнатной температуре малоустойчивы, но благодаря высокой реакционной спо-

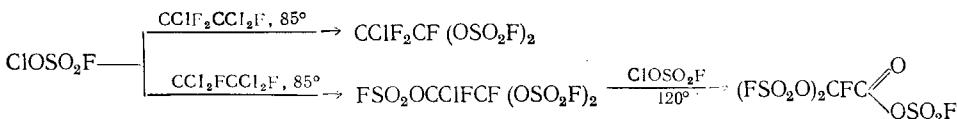
собности они могут быть использованы *in situ* в дальнейших синтезах [86].

Фторсульфат хлора в присутствии фторсульфоновой кислоты уже при комнатной температуре энергично (с небольшим экзотермическим эффектом) замещает первый атом хлора в 1,1,2-трихлортрифторэтане на фторсульфатную группу [165]:



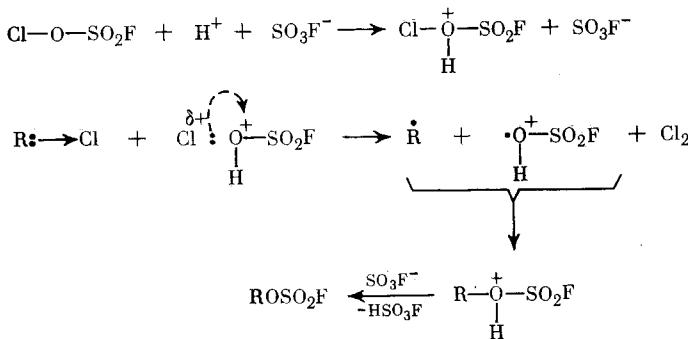
Это свидетельствует о значительно большей эффективности фторсульфата хлора в отношении связей C—Hal по сравнению с пероксидисульфурилдифторидом, так как последний вступает в аналогичную реакцию лишь при 150° [146].

Аналогично реагируют дихлордифторметан и *симм*-тетрахлордифторэтан; при 70—85° удается заместить в этих соединениях два или три атома хлора, а при 120° в *симм*-тетрахлордифторэтане замещаются все атомы хлора и один атом фтора [146, 165]:

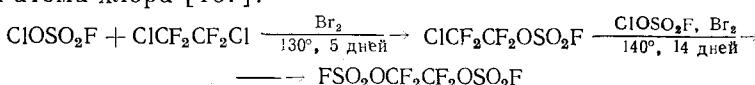


Следует подчеркнуть, что замещение гладко осуществляется лишь в присутствии фторсульфоновой кислоты, использование которой в качестве растворителя способствует снижению температуры реакции [146, 165].

Роль фторсульфоновой кислоты¹, по-видимому, сводится к усилению поляризации атома хлора во фторсульфате хлора. Изучение спектров ЯМР ¹⁹F показало, что при смещении в эквимолярных количествах индивидуальные сигналы фторсульфата хлора ($-112,2$ м. д. от CF_3COOH) и фторсульфоновой кислоты (-119 м. д.) исчезают и появляется единственный сигнал (широкий синглет) при $-116,1$ м. д. [86]. Эквимолярную смесь фторсульфата хлора и фторсульфоновой кислоты можно почти количественно вновь разделить на компоненты ректификацией [86]. Возможно, что замещение галогена осуществляется по схеме одноэлектронного переноса [86]:



В дальнейшем было показано, что реакционная способность фторсульфата хлора существенно повышается также при добавлении брома [166, 167]. При этом замещаются на фторсульфатную группу первичные атомы хлора в хлорпентафторэтане и 1,2-дихлоргексафтпропане, а в 1,2-дихлортетрафторэтане, в зависимости от условий, замещаются один или оба атома хлора [167]:

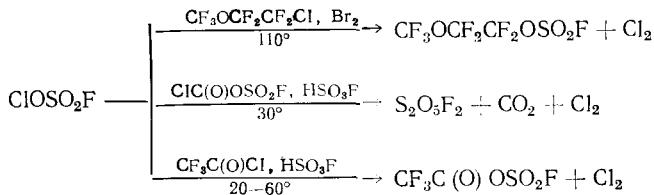


Без добавления брома атомы хлора в этих соединениях не замещаются ни пероксидисульфурилдифторидом, ни фторсульфатом хлора [166,

¹ Хлорсульфоновая кислота, взаимодействуя с фторсульфатом хлора, превращается во фторсульфоновую кислоту [86].

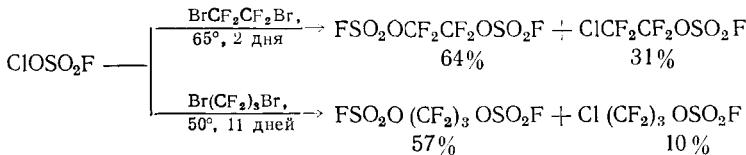
167]. Эффективность использования брома авторы, естественно, объясняют образованием фторсульфата брома *in situ* (ср. [148]) и дальнейшей его регенерацией во время реакции.

При добавлении брома были также замещены на фторсульфатную группу атомы хлора в трифторметил- и в пентафтортно-2-хлортетрафторэтиловом эфире [166], а при катализе фторсульфоновой кислотой — в хлоркарбонилфторсульфате [146] и перфторацилхлоридах $C_2 \dots C_9$ [86, 168]:



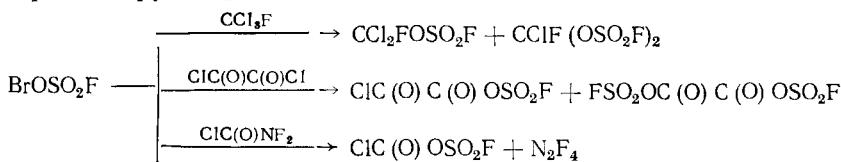
Фторангидриды перфторкарбоновых кислот значительно менее реакционноспособны, и смешанный ангидрид перфторпелargonовой и фторсульфоновой кислот получен лишь с низким выходом путем нагревания соответствующего фторангидрида с фторсульфатом хлора (28 ч при 80°) при катализе фторсульфоновой кислотой [86].

Атом брома в бромперфторалканах, как и следовало ожидать, легче реагирует с фторсульфатом хлора, чем атом хлора. Первичные атомы брома в перфторированных бром- и 1,2-дибромэтана, а также в 1,2- и 1,3-дибромпропанах замещаются при 25° (за 21—24 дня); при 50°—65° — в реакцию вступают оба первичных атома брома дибромперфторалканов [167]:



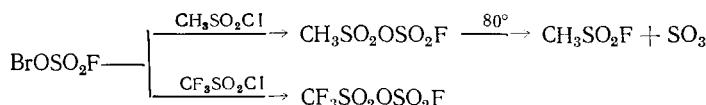
Вторичные атомы брома в 1,2-дибром- и 2-бромперфторпропанах в этих условиях не замещаются [167].

Фторсульфат брома, как отмечалось выше, замещает на фторсульфатные группы все атомы хлора в четыреххлористом углероде [89]. Из трихлорфторметана при —55° и из оксалилхлорида при —2° образуются смесиmono- и *bis*(фторсульфато)производных [89]. Реакцией фторсульфата брома с семикратным избытком фосгена при —65° получен хлоркарбонилфторсульфат, но в дифтораминокарбонилхлориде замещается дифтораминогруппа [162]:



Приведенные факты наглядно свидетельствуют о том, что фторсульфат брома по отношению к связи C—Cl эффективнее не только пероксидисульфурилдифторида, но и фторсульфата хлора.

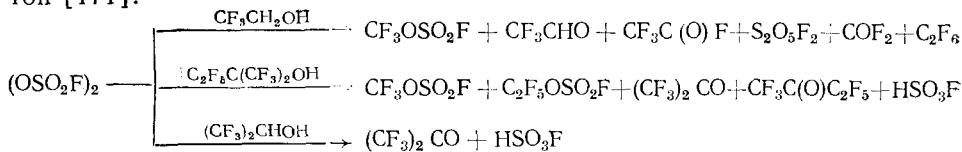
В заключение следует отметить, что фторсульфат брома успешно использован для замещения на фторсульфатную группу атомов хлора в хлорангидридах метан- [169] и трифторметансульфокислот [170]. Метансульфонилфторсульфат оказался малоустойчивым; при 80° он распадается на фторангидрид метансульфокислоты и серный ангидрид [169]:



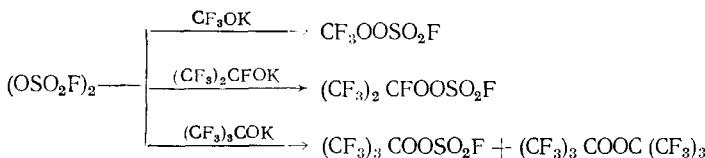
3. РЕАКЦИИ СО СПИРТАМИ И КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Реакции пероксидисульфурилдифторида со спиртами привлекли внимание исследователей как возможный путь синтеза органических перекисей и смешанных перекисей (типа ROOSO_2F) — потенциальных инициаторов радикальной полимеризации, а также полупродуктов органического синтеза.

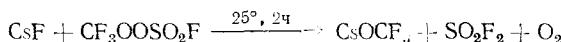
Установлено, что пероксидисульфурилдифторид энергично взаимодействует с этианолом уже при $-65 \div -25^\circ$, однако в результате образуются с низким выходом этилфторсульфат ($<10\%$) и нестабильная красноватая жидкость, строение которой установить не удалось [77]. Не получено однозначных результатов и для реакций пероксидисульфурилдифторида с фторсодержащими спиртами. Если из 2,2,2-трифторэтанола в основном образуется трифторметилфторсульфат (64%), то из перфторированных *трет*-бутанола и *трет*-пентанола получены сложные смеси продуктов фрагментации [77]. Исключение составляет лишь 2-гидроперфторпропан-2-ол, который гладко превращается в перфторацетон [171]:



В противоположность приведенным примерам в реакциях пероксидисульфурилдифторида с алкоголятами перфторалкоголов, полученных из карбонилфторида и фторидов калия [100] или цезия [172], либо из перфторацетона² и фторида калия [100], а также с перфтор-*трет*-бутилатом калия (15 ч при $-20 \div -15^\circ$) [171, 173, 174] и 2-метилгексафторизопропилатом натрия [171], образуются соответствующие перекиси:



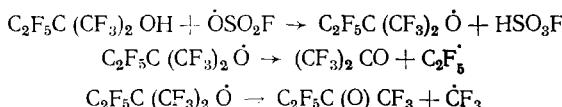
Выход трифторметилфторсульфурилперекиси не превышает 50%, так как она в присутствии фторидов калия и особенно цезия способна к разложению примерно в условиях ее синтеза [100]:



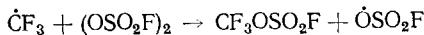
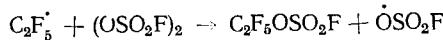
Перфторизопропилфторсульфурилперекись разлагается во время хранения в стеклянной посуде при комнатной температуре [100], а перфтор-*трет*-бутилфторсульфурилперекись — лишь при нагревании до 100° [173]:



Изложенные факты свидетельствуют о том, что предложенный авторами [100] ион-радикальный механизм реакций пероксидисульфурилдифторида с анионами, по крайней мере для алкоголятов перфторспиртов, по-видимому, не вполне оправдан. Особенно отчетливо это прослеживается на примерах перфтор-*трет*-алкоголов и соответствующих алкоголятов. В реакциях со спиртами авторам [77] не удалось зафиксировать даже следов смешанной перекиси или соответствующего перфтор-*трет*-алкоксила вследствие легкого распада перфтор-*трет*-алкоксильного радикала по схеме:

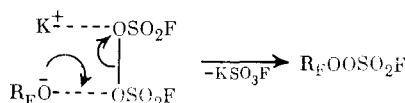


² Перфторацетон не взаимодействует с пероксидисульфурилдифторидом [151].

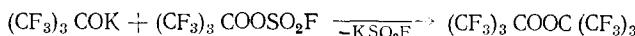


Все приведенные в схеме конечные соединения идентифицированы; пентафторэтилфторсульфат и трифторметилфторсульфат образуются в соотношении 2 : 8 [77].

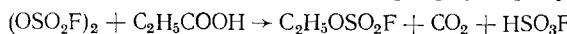
Реакция пероксидисульфурилдифторида с алкоголятом перфтор-*трет*-бутина проводилась при несколько более низкой температуре [173], однако объяснить только этим обстоятельством большую устойчивость перфтор-*трет*-бутоксильного радикала и полученные результаты в целом довольно трудно. На наш взгляд, более вероятно, что механизм заключается в атаке алкоголята молекулой пероксидисульфурилдифторида, причем циклическое переходное состояние исключает энергетически невыгодную положительную поляризацию фторсульфатной группировки:



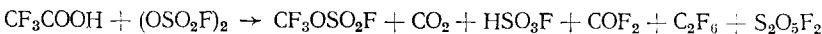
Образование перекиси *бис*-перфтор-*трет*-бутила [173] объясняется аналогичной атакой исходного алкоголята молекулой перфтор-*трет*-бутилфторсульфурилперекиси:



В отличие от анодного процесса, где в первую очередь атакуются C—H-связи [52], обработка уксусной и пропионовой кислот пероксидисульфурилдифторидом в трихлорфторметане при $-24 \div -10^\circ$ приводит к углекислому газу и метил- или этилфторсульфату [156]:



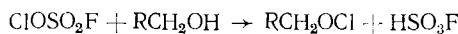
Аналогичные результаты получены и при взаимодействии пероксидисульфурилдифторида с перфторкарбоновыми кислотами [77, 156]. Из трифтормукусной кислоты образуется трифторметилфторсульфат (выход 80%) и смесь других соединений [77]:



Присутствие гексафторэтана подтверждает участие в реакции трифторметильного радикала.

Учитывая, что и в реакции пероксидисульфурилдифторида с натриевой солью трифтормукусной кислоты образуется только трифторметилфторсульфат [100], по-видимому, вряд ли можно рассчитывать на сколько-нибудь приемлемую устойчивость трифторацетилфторсульфурилперекиси, если она при этом и образуется.

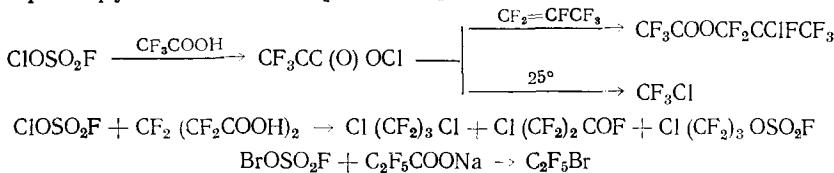
Реакции фторсульфатов хлора и брома со спиртами и карбоновыми кислотами начали изучать лишь в последнее время. Взаимодействие фторсульфата хлора с полифторалкоголями в дихлордифторметане или 1,1,2-трихлортрифторэтане при $-30 \div -15^\circ$ приводит к соответствующим гипохлоритам [175]:



Выход гипохлоритов не превышает 40%, по-видимому, вследствие разложения под действием фторсульфоновой кислоты и образующихся побочными кислых сульфатов используемых спиртов. В отсутствие воды и примесей кислого характера такие гипохлориты достаточно стабильны, особенно высшие [175]. Однако в результате обработки 2,2-динитропропандиола фторсульфатом хлора выделен только дихлординитрометан с низким выходом [153].

Фторсульфат хлора, как отмечают авторы [176], более эффективно, чем монофторид хлора, хлорирует трифторметил- и хлордифторуксусные кис-

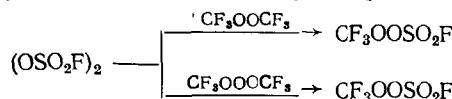
лоты, а также их соли при $-78 \div -45^\circ$. Гипохлориты этих кислот, легколетучие и склонные к детонационному разложению уже при давлении чистого вещества в вакуумной системе ~ 40 мм рт. ст., достаточно полно охарактеризованы [176] и успешно использованы *in situ* для синтеза (при -78°) сложных хлорперфторэфиров [176, 177], а также для получения перфторалкилгалогенидов [167, 178]. В последнюю реакцию вовлечены и перфтордикарбоновые кислоты [167, 178]. Фторсульфат брома реагирует аналогично [167, 178]:



4. РЕАКЦИИ С ПЕРЕКИСЯМИ, ЭФИРАМИ, АНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И НЕКОТОРЫМИ ДРУГИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

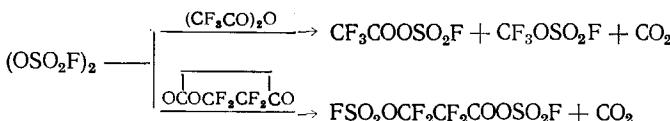
Пероксидисульфурилдифторид инертен по отношению к простым перфторалкиловым эфирам вплоть до 140° [166] и не взаимодействует с окисью перфторпропилена [151].

Бис(Трифторметил)перекись реагирует с пероксидисульфурилдифторидом лишь при достаточно высоких температурах (до 240°) [179, 180], образуя соответствующую смешанную перекись; кинетика процесса изучена в интервале $185 \div 230^\circ$ [179]. Из *бис*(трифторметил)триоксида та же перекись получена с выходом 87% уже при 75° [181]:



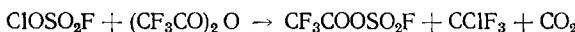
В случае трифторметилдифторфосфорилперекиси $\text{CF}_3\text{OOPOF}_2$ при комнатной температуре наблюдался лишь медленный распад до COF_2 , POF_3 и др. [182].

Ангидриды перфторированных моно- и дикарбоновых кислот при 25° медленно, а при 100° быстро взаимодействуют с пероксидисульфурилдифторидом, образуя смешанные ангидриды фторсульфоновой и карбоновых кислот, а также перфторалкилфторсульфаты, которые, вместе с двуокисью углерода, по-видимому, являются продуктами распада смешанных перекисей фторсульфоновой и карбоновых кислот [183]:

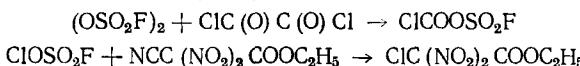


В другой работе [184] в аналогичной реакции выделены лишь фторалкилфторсульфаты; в том числе из ангидрида дифторуксусной кислоты получен дифторметилфторсульфат с сохранением атома водорода.

Фторсульфат хлора и ангидрид трифтормуксусной кислоты дают смешанный ангидрид (выход 80—85%) и хлортрифторметан [167]:

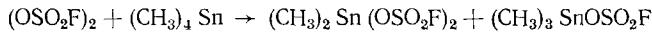


К другим реакциям, которые сопровождаются разрывом углерод-углеродных связей, относится взаимодействие пероксидисульфурилдифторида с оксалилхлоридом [162], а также замещение нитрильной группы в этиловом эфире динитроциануксусной кислоты на атом хлора действием фторсульфата хлора при $-20 \div -30^\circ$ [153]:



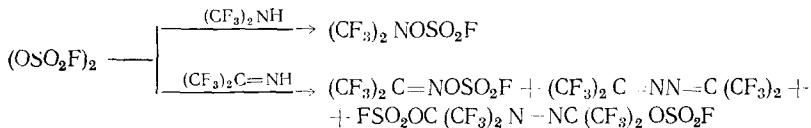
Из этилового эфира хлординитроуксусной кислоты действием ClOSO_2F получен дихлординитрометан с низким выходом [153].

Кроме того, показано, что пероксидисульфурилдифторид легко замещает метильные группы в оловоорганических соединениях [185]:

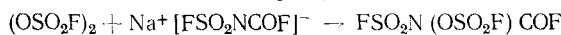


5. ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМОВ ВОДОРОДА ИЛИ ГАЛОГЕНА В АМИНАХ, ИМИНАХ, ГАЛОГЕНИМИНАХ И АМИДАХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

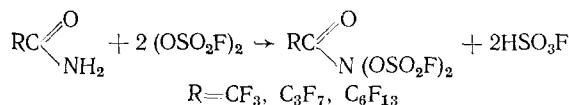
Пероксидисульфурилдифторид гладко замещает атом водорода в бис(трифторметил)амине на фторсульфатную группу [77]. Имин гексафторацетона реагирует сложнее; наряду с замещением имеет место окислительная димеризация имина и, по-видимому, присоединение пероксидисульфурилдифторида к образующемуся диазадиену [77]:



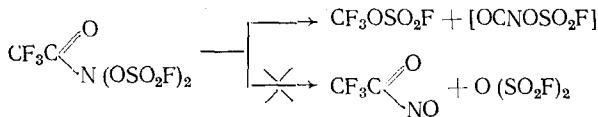
Реакции осуществляются уже при $0\text{--}25^\circ$ и носят явно радикальный характер. В отличие от этого натриевая соль фторсульфурилкарбамоил-фторида медленно реагирует с пероксидисульфурилдифторидом лишь при 70° , причем выход конечного продукта составляет всего 17% [186]:



Весьма своеобразна реакция пероксидисульфурилдифторида с амидами перфторкарбоновых кислот [187]. В присутствии $(OSO_2F)_2$ суспензия исходного амида в 1,1,2-трихлортрифторметане полностью растворяется уже при $-30 \div -25^\circ$, но фторсульфоновая кислота выпадает из раствора лишь через несколько часов, обычно после того, как температура смеси приблизится к комнатной [187]:



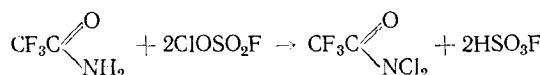
Хотя количество выделяющейся фторсульфоновой кислоты отвечает стехиометрии, N,N-бис(фторсульфато)амиды получены с выходом ниже 25%, так как в условиях синтеза и при выделении они распадаются на перфторалкилфторсульфаты и, возможно, фторсульфатоизоцианат. Выделить в этой реакции ожидаемые перфторацилнитрозосоединения и пиросульфурилдифторид не удалось [187]:



Фторсульфаты хлора и брома успешно использованы уже при пониженных температурах для замещения соответственно атомов фтора [187] и хлора [77] в N-галогениминах гексафторацетона на фторсульфатную группу, например:



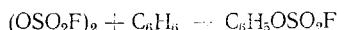
Также при пониженных температурах фторсульфат хлора энергично замещает атомы водорода в амидах трифторуксусной и гептафтормасляной кислот на хлор:



Однако выход N,N-дихлорамидов низок, возможно, вследствие образования фторсульфоновой кислоты [163, 189].

Б. Ароматические соединения

Еще в 1971 г. на VI Международном симпозиуме по химии фтора Меррил сообщил [156], что атом водорода в бензоле замещается на фторсульфатную группу при действии пероксидисульфурилдифторида в трихлорфторметане при -45° :

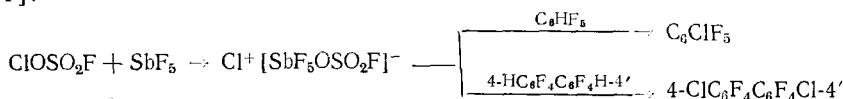


Еще более энергично реагирует толуол, который замещается в ядро, однако положение фторсульфатной группы относительно метильной не установлено [77].

Уникальным хлорирующим агентом оказался фторсульфат хлора по отношению к бензолу. Уже при -100° и мольном отношении $\text{ClSO}_2\text{F} : \text{C}_6\text{H}_6 = 1 : 1,5$ неожиданно был получен гексахлорбензол с выходом $\sim 80\%$ [190]:



Для хлорирования пентафторбензола и октафторбифенила успешно использован комплекс фторсульфата хлора с пятифтористой сурьмой [191]:

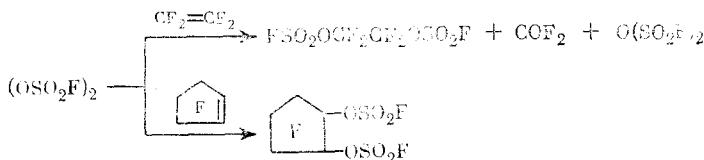


Фторсульфат иода энергично взаимодействует с пиридином, но образующееся твердое желтое вещество быстро разлагается, превращаясь в коричневое масло, строение которого не установлено [13].

V. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПЕРОКСИДИСУЛЬФУРИЛДИФТОРИДА И ГАЛОГЕНФТОРСУЛЬФАТОВ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

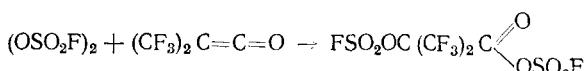
1. Присоединение к углерод-углеродным кратным связям

Впервые присоединение пероксидисульфурилдифторида к двойным углерод-углеродным связям было осуществлено в 1961 г. на примере тетрафторэтилена и перфторцикlopентена [55]:

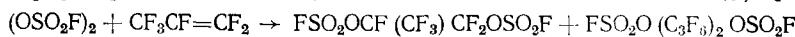


Олефин, разбавленный азотом, медленно добавляли в вакууме (~ 125 мм рт. ст.) к пероксидисульфурилдифториду. Незначительное увеличение скорости подачи в случае тетрафторэтилена приводило к сильному повышению температуры и образованию коричневого газа в реакторе, что, по мнению авторов [55], возможно, свидетельствовало о появлении свободных радикалов. Одновременно наблюдалось появление твердого белого порошка в газовых линиях и на стенках сосуда; до 5% тетрафторэтилена окислялось в карбонилфторид [55].

В дальнейшем соответствующие вицинальные бис(фторсульфато)полифторалканы получены из хлортрифторметилена [157], перфторпропилена [151, 192], перфторбутилена [157, 192, 193], перфторцикlobутена [192], 1,2-дихлоргексафторметилена [151] и из перфторированных 2-пентена и 2-гексенов [193]. Пероксидисульфурилдифторид столь же легко присоединяется к трихлорэтилену (атом водорода при этом не замещается) [156], а также к бис(трифторметил)кетену [194]:



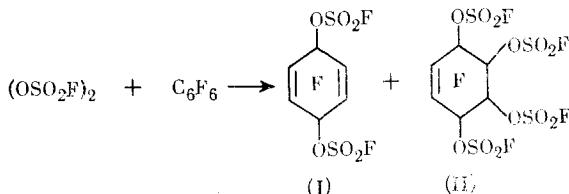
Перечисленные реакции, как правило, проводились при комнатной температуре, реже при незначительном нагревании³. Радикальный характер этих реакций подтверждается не только явными признаками полимеризации тетрафторэтилена [55], но и тем, что из гексафторпропилена образуется смесь перфторированных *bis*(фторсульфато)пропана и *bis*(фторсульфато)гексанов (выход соответственно 63 и 22%) [151].



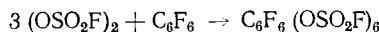
В очень мягких условиях (при -78°) пероксидсульфурилдифторид присоединяется к хлористому и фтористому винилу, но образующиеся соединения разлагаются при нагревании до комнатной температуры [157].

Присоединение пероксидисульфурилдифторида к алкенам осуществляется нестереоспецифично. Из 1,2-дихлоргексафторцикlopентена образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров [151], а из ациклических интернальных *транс*-перфторолефинов (C_4-C_6) — смеси *эрритро*- и *трео*-изомеров [193].

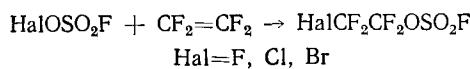
Исключительно высокая реакционная способность пероксидисульфурилдифторида проявилась при взаимодействии с перфторбензолом. Оказалось, что последний выступает в данном случае в качестве непредельного соединения и при $0 \div 5^\circ$ легко присоединяет фторсульфатные группировки [195]:



Необходимо отметить, что реакцию предпочтительнее проводить в инертном растворителе, например в 1,1,2-трихлортрифторэтане, так как в его отсутствие наблюдается скачкообразное повышение температуры и давления, что может приводить к выбросу реакционной массы [195]. В начале наблюдается преимущественно 1,4-присоединение пероксидисульфурилдифторида к перфторбензолу, но даже при использовании полутракратного избытка перфторбензола наряду с 1,4-бис(фторсульфато)перфтор-2,5-циклогексадиеном (I) образуется до 10% 1,2,3,4-тетрафторсульфато)перфтор-5-циклогексена (II). Возможно, это объясняется тем, что либо диен (I) более реакционноспособен, чем гексафтобензол, либо частично происходит 1,2-присоединение пероксидисульфурилдифторида, а сопряженный диен, естественно, более активен. Гексен (II), а также гекса(фторсульфато)перфторгексан⁴ могут быть получены с количественным выходом при использовании соответствующих мольных количеств реагентов, но реакция с третьим молем пероксидисульфурилдифторида завершается обычно лишь при $20 \div 25^\circ$ за 5—6 ч [195]:



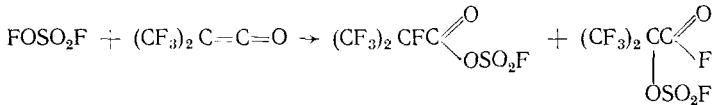
Галогенфторсульфаты присоединяются к алкенам еще более энергично, чем пероксидисульфурилдифторид. Первоначально реагенты, разбавленные азотом, совмещали в вакууме при комнатной температуре. В результате из тетрафторэтилена получили соответствующие эфиры фторсульфоновой кислоты с высоким выходом [7]:



³ Авторы [151] отмечают, что при нагревании смеси 1,2-дихлоргексафторциклооптена и пероксидисульфурилдифторида от -30 до $\sim 15^\circ$ наблюдается бурная реакция, не поддающаяся контролю; хорошие результаты были получены лишь добавлением перекиси к олефину, подогретому до 50° .

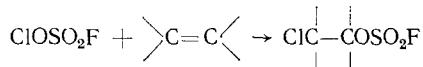
⁴ В обоих случаях образуется смесь стереоизомеров [195].

Столь же легко фторсульфат фтора присоединяется к тетрахлорэтилену и перфторцикlopентену [7], трихлорэтилену (при -78°) [155] и смеси *цис*- и *транс*-изомеров перфтор-2-бутена [161]. Из *бис*(трифторометил)кетена получена смесь регионизомеров с выходом 87 и 13% [194]:

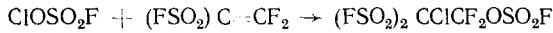


Однако выделить β -фторэтилфторсульфат из продуктов реакции фторсульфата фтора и этилена (в вакууме при -50°) не удалось [7].

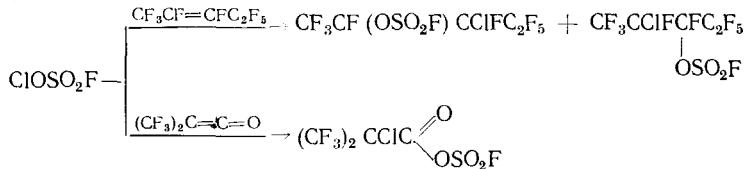
Фтор- и фторхлоролефины, кроме тетрафторэтилена, как это было впервые сообщено в 1973 г. [196, 197], с большим экзотермическим эффектом поглощаются жидким фторсульфатом хлора уже при $0-20^\circ$. На основании качественных наблюдений авторы [196, 197] сделали предварительный вывод, что активность указанных олефинов в реакции с жидким фторсульфатом хлора возрастает в порядке, который соответствует взаимодействию с нуклеофильными реагентами.



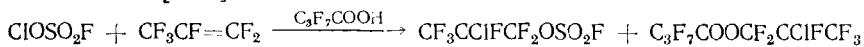
Продолжение исследований в этом направлении показало, что фторсульфат хлора энергично присоединяется к трихлорэтилену при $-50-55^\circ$ [164], к тетрахлорэтилену при -20° [78], а к трифторэтилену, хлортрифторэтилену, перфторпропилену⁵, *бис*(трифторометил)кетену [199] и *транс*-перфтор-2-гексену [200] уже при $-65-70^\circ$, т. е. на грани оттаивания смеси реагентов. Очень медленная реакция жидкого фторсульфата хлора с тетрафторэтиленом, как и предполагалось [197], по-видимому, связана с плохой растворимостью последнего, так как с растворами фторсульфата хлора в дихлордиформетане или в 2-хлортетрафторэтилфторсульфате тетрафторэтилен взаимодействует с очень высокой скоростью уже при -70° [199]. Лишь для присоединения к 1,1-*бис*(фторсульфонил)дифторэтилену требуется нагревание до $50-60^\circ$ [201].



В реакциях с трифторэтиленом [199], хлортрифторэтиленом [197, 198] и *транс*-перфтор-2-пентеном [200] получены смеси регионизомеров, что, по всей видимости, объясняется конкуренцией электронных и стерических факторов (относительные выходы весьма мало зависят от температуры процесса [199]). Однако в отличие от реакции с фторсульфатом фтора [194] из *бис*(трифторометил)кетена образуется только один изомер [199]:



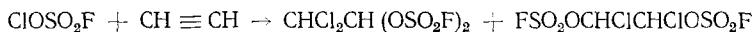
В присутствии перфторкарбоновой кислоты взаимодействие фторсульфата хлора с перфторпропиленом приводит к смеси 2-хлорперфторпропилфторсульфата и 2-хлорперфторпропилового эфира перфторкарбоновой кислоты, причем выход последнего повышается с увеличением избытка кислоты [199]:



В свете недавних данных [176, 177] не исключено, что образованию эфира предшествует стадия получения ацилгипохлорита.

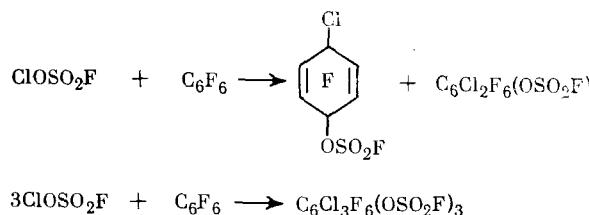
⁵ Реакция успешно осуществлена и при -45° [198].

Фторсульфат хлора при -100° легко присоединяется к этилену [199], а при $-30 \div -25^{\circ}$ — к ацетилену, в котором тройная связь насыщается полностью [164, 189]:

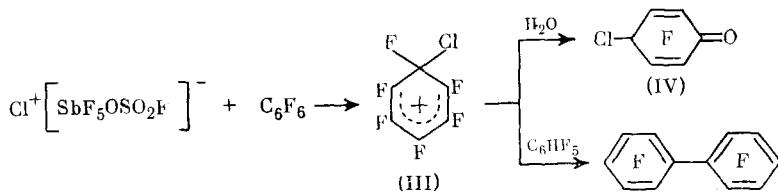


При этом симметричный бис(фторсульфато)дихлорэтан получен лишь в виде примеси (5—7%) [164].

Подобно пероксидсульфурилдифториду и даже при более низкой температуре ($-20 \div -25^{\circ}$), фторсульфат хлора реагирует с перфторбензолом [195]. При взаимодействии с одним молем также образуется 1,4-замещенный циклогексадиен, содержащий примесь (до 10%) тетразамещенного циклогексена⁶. Последний, а также гексазамещенный циклогексан могут быть выделены с почти количественным выходом [195]:

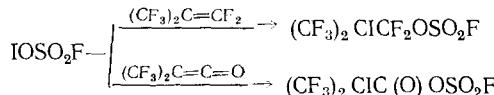


Действием комплекса фторсульфата хлора с пятифтористой сурьмой на гексафторбензол генерируется бензоловый ион (III), который при гидролизе дает кетон (IV), а в реакции с пентафторбензолом — декафтормифенил [191]:



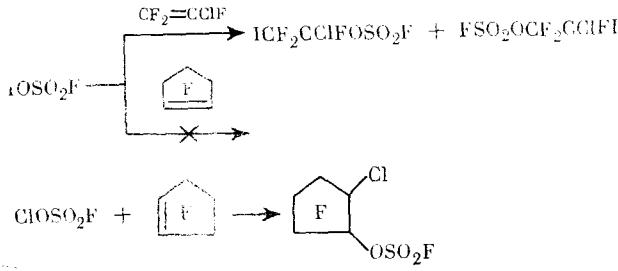
Фторсульфат брома, как отмечалось, исключительно легко присоединяется к тетрафторэтилену [7], а также к гексафторпропилену [198] и перфтор-2-бутилу [160]. В реакции с хлортрифторэтиленом, как и в случае фторсульфата хлора, образуется смесь двух региоизомеров [160]. Продукт присоединения фторсульфата брома к винилфториду оказался неустойчивым [160].

О возможности присоединения фторсульфата иода к алканам почти одновременно доложили Фокин в Венеции [189, 202] и Шак и Крайст в Сан-Франциско [203]. В этих реакциях фторсульфат иода значительно менее активен, чем фторсульфаты фтора, хлора или брома, и лишь медленно взаимодействует при $20 \div 40^{\circ}$ с тетрафторэтиленом, гексафторпропиленом [202—204], частично фторзамещенными пропенами и винилиденфторидом [205]. 2-Иодперфторизобутилфторсульфат получен с выходом менее 30% лишь после выдерживания смеси реагентов при $20 \div 25^{\circ}$ в течение трех недель, но к бис(трифторметил)кетену фторсульфат иода присоединяется относительно легко [205]:



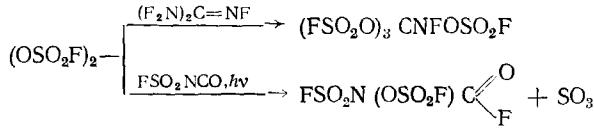
Из хлортрифторэтилена [203, 205] и трифторметилена [205] получены смеси региоизомеров. Фторсульфат иода не присоединяется к перфторированным циклобутену [205] и цикlopентену [203], однако фторсульфат хлора легко реагирует с перфторцикlopентеном [203]:

⁶ Сложная смесь регио- и стереоизомеров [195].

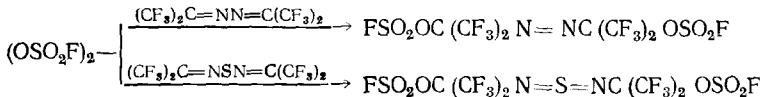


2. Присоединение к азот-углеродным кратным связям

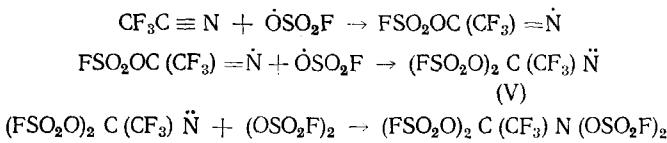
Пероксидисульфурилдифторид не взаимодействует с перфторированными 2-азапропеном [9] и 2-аза-1-бутеном [206]. Присоединение к пентафторгуганидину сопровождается замещением дифтораминогруппы на фторсульфатные [207, 208], а присоединение к фторсульфонилизоцианату под действием УФ-облучения — элиминированием серного ангидрида [209]:



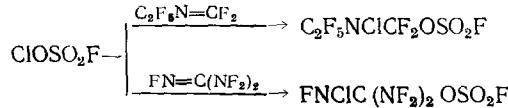
С диазадиенами — сопряженным [77] и даже таким, где двойные связи разделены атомом серы [210], пероксидисульфурилдифторид реагирует в мягких условиях:



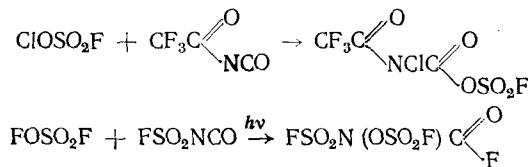
Взаимодействие пероксидисульфурилдифторида с хлорцианом и трифторацетонитрилом при 80° завершается полным насыщением тройной связи, что авторы [211] объясняют промежуточным образованием нитрена (V), например, по схеме:



В отличие от пероксидисульфурилдифторида фторсульфаты хлора и брома исключительно легко присоединяются к перфтор-2-аза-1-бутену [206] и пентафторгуганидину [207, 212].



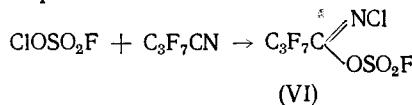
Фторсульфат хлора столь же энергично взаимодействует с трифторметил-, фторформил- и трифторацетилизоцианатами [213], но фторсульфат фтора реагирует с фторсульфонилизоцианатом лишь при УФ-облучении [209]:



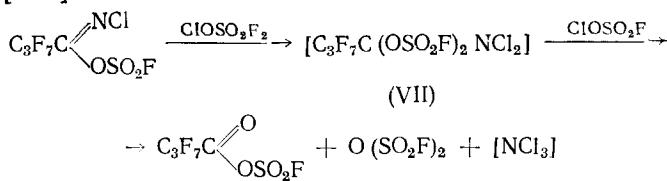
Приведенная ориентация присоединения, несмотря на явное различие механизмов реакций [209, 213], строго соответствует полярности

реагентов.

К нитрилам перфторкарбоновых [168] и нитроперфторкарбоновых [153] кислот легко (при $-40 \div -30^\circ$) присоединяется лишь один моль фторсульфата хлора (в отличие от реакций с пероксидисульфурилдифторидом [211]), например:



Обработка хлоримина (VI) вторым молем фторсульфата хлора приводит лишь к перфторацилфторсульфату и ангидриду фторсульфоновой кислоты, причем превращается лишь около половины хлоримина (VI). Это объясняется, по-видимому, тем, что образующийся дихлорамин (VII) легче, чем хлоримин (VI), реагирует с фторсульфатом хлора, отщепляя ангидрид фторсульфоновой кислоты и, возможно, треххлористый азот [168]:

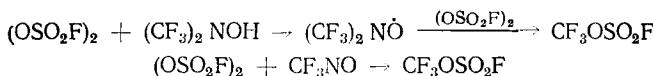


Аналогичные результаты получены для реакции нитрилов перфторкарбоновых кислот с двумя молями фторсульфата хлора [168].

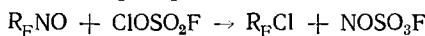
VI. ОКИСЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АЗОТ-, СЕРУ, СЕЛЕН- И ИОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, А ТАКЖЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Осуществить селективное окисление рассматриваемыми реагентами довольно сложно, но на ряде примеров оно было четко зафиксировано.

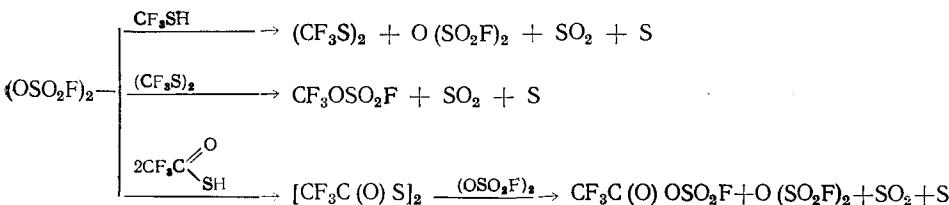
Пероксидисульфурилдифторид почти количественно (выход 98%) окисляет бис(трифторметил)гидроксиламин в бис(трифторметил)нитроксид [77], из которого, как и из трифтормитророзометана, в дальнейшем образуется лишь трифторметилфторсульфат [184]:



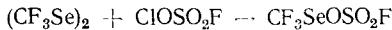
Действие фторсульфата хлора на 2-нитротетрафторнитрозэтан приводит к хлоралкану и нитрозилфторсульфату [189]. По-видимому, на первой стадии получается неустойчивое, возможно, солеобразное, промежуточное соединение, которое распадается в обычных условиях [189]:



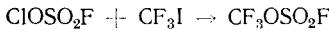
Трифторметилмеркаптан окисляется пероксидисульфурилдифторидом не однозначно, причем образуется дисульфид (выход 30%), из которого далее получен трифторметилфторсульфат [77]. Напротив, трифтормиолуксусная кислота количественно превращается (при мольном отношении реагентов 2 : 1) в соответствующий дисульфид, повторная обработка которого дает трифторацетилфторсульфат [77]:



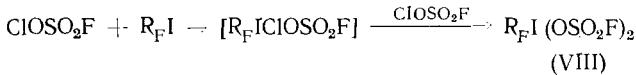
Реакция фторсульфата хлора с перфторалкил- и пентафторфенилдиселенидами сопровождается разрывом связи селен — селен [214]:



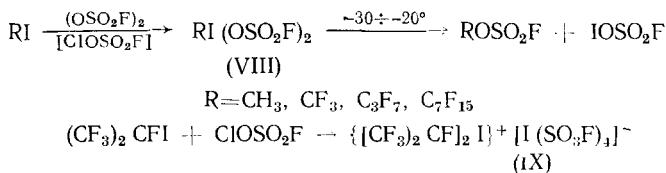
Из трифториодметана действием пероксидисульфурилдифторида [158] или фторсульфата хлора [165] вначале был получен только трифторметилфторсульфат:



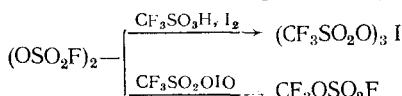
Однако в 1977 г. Нойманн сообщил [215], что из перфторалкилиодидов и фторсульфата хлора образуются соединения трехвалентного иода (VIII) по схеме:



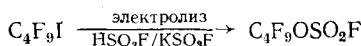
Дальнейшее изучение этой реакции показало, что иодистые алкилы при взаимодействии с пероксидисульфурилдифторидом [204] или фторсульфатом хлора [167] уже при $-50 \div -40^\circ$ превращаются в твердые соединения кремового или белого цвета типа (VIII), которые, при нормальном строении алкильного радикала, с повышением температуры распадаются на алкилфторсульфаты и фторсульфат иода. Устойчивым оказался лишь перфторизопропилиод-бис-фторсульфат (т. пл. 101°), которому авторы [167] на основании данных КР-спектра приписывают димерную ионную структуру (IX):



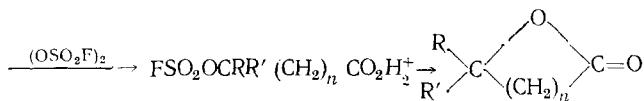
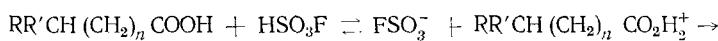
Пероксидисульфурилдифторид успешно использован для синтеза *tris*-трифторометансульфоната иода [216], но окислить иодилтрифторометансульфонат в иодилтрифторометансульфонат этим реагентом не удалось вследствие расщепления связи углерод — сера [112]:



Следует подчеркнуть, что, по-видимому, достаточно широкие возможности в процессах рассматриваемого типа открываются при использовании пероксидисульфурилдифторида *in situ*, т. е. при его электрохимическом генерировании непосредственно в реакционной смеси. Этим методом из перфторалкилиодидов с высоким выходом получены перфторалкилфторсульфаты, а из дииодпроизводных — *моно*- и *бис*-фторсульфаты [217], например:



Карбоновые кислоты подвергаются мягкому окислению в лактоны (через фторсульфатозамещенные кислоты), из которых при более длительном (до 48 ч) выдерживании в электролите образуются циклические непредельные кетоны [218, 219]. Однозначно и хорошо воспроизводятся результаты на валериановой и более высших алифатических кислотах, а также ω -циклогексилзамещенных пропионовой и масляной кислотах. Но из незамещенной масляной кислоты получается смесь 3- и 4-фторсульфатов (соотношение 3 : 4), причем выходы лактонов низкие и неустойчивые. Последовательность превращений можно представить схемой [219]:



R и R' = H, алкил или циклоалкил; n = 2 или 3

Система дифторид ксенона — фторсульфоновая кислота, в которой образуется пероксидисульфурилдифторид [135—138] (см. выше), использована для генерирования катион-радикалов из перфторированных нафтилина и бифенила [139].

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный материал свидетельствует о том, что к настоящему времени реакции пероксидисульфурилдифторида и галогенфторсульфатов в большей степени изучены на примерах неорганических, чем органических соединений; это подтверждается и числом соответствующих публикаций. Обращает на себя внимание очень небольшое количество работ кинетического характера, особенно применительно к органическим веществам. Тем не менее имеющийся объем информации уже дает представление об исключительно высокой и весьма оригинальной реакционной способности рассматриваемых реагентов, а также об их широких синтетических возможностях.

По-видимому, не вызывает сомнения радикальный характер абсолютного большинства реакций пероксидисульфурилдифторида. О необычно большой активности фторсульфатного радикала свидетельствует, например, его способность при комнатной температуре полностью насыщать перфторбензол [195], в то время как для аналогичной реакции бис(трифторметил)нитроксида требуется длительное нагревание до 120° [220]. К явным исключениям относятся такие факты, как необходимость добавления фторсульфоновой кислоты для замещения атома хлора в 1,1,2-трихлортрифторметане [146], а также фторсульфатирование толуола при температурах ниже 0° в ядро, а не в метильную группу [77].

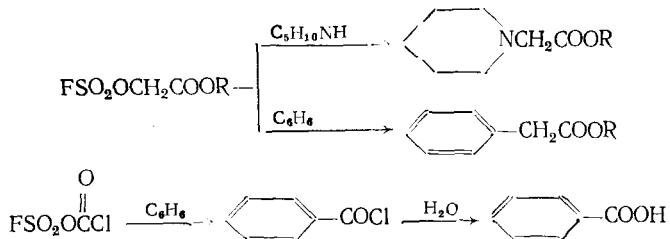
Галогенфторсульфаты, за исключением фторсульфата фтора, реагирующего и по радикальному, и по ионному типу, являются крайне энергичными электрофилами. Так, несмотря на общеизвестную инертность перфторолефинов, особенно высших, к действию электрофильных агентов, фторсульфат хлора легко к ним присоединяется уже при —65° —70°, независимо от их строения [199], а при комнатной температуре — и ко всем связям перфторбензола [195]. По-видимому, фторсульфат хлора относится и к наиболее сильным хлорирующим агентам, имеющим положительно поляризованный атом хлора, так как, например, не имеет аналогий его способность хлорировать бензол до перхлорбензола при —100° [190].

Перечисленные «аномалии» безусловно требуют дальнейшего осмысления и изучения с привлечением современных методов физико-химического анализа, возможно и на кинетическом уровне, для выяснения истинного механизма явлений.

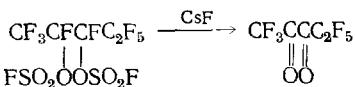
В синтетическом плане наибольший интерес представляет возможность введения фторсульфатных групп в различные классы органических соединений присоединением пероксидисульфурилдифторида и галогенфторсульфатов или к кратным связям углерод—углерод и углерод—азот⁷ и замещением атомов водорода, галогена или некоторых функциональных групп. Фторсульфатная группа, как одна из легко уходящих групп, может быть замещена в свою очередь действием нуклеофилов на другие функциональные группы. О высокой активности алкил- и ацилфторсульфатов свидетельствует, например, алкилирование малостабиль-

⁷ Не исключено, что перфторазаалкены не взаимодействуют с пероксидисульфурилдифторидом [9, 206] лишь по причине их плохой растворимости, как это наблюдалось ранее в реакции тетрафторэтилена с фторсульфатом хлора [199].

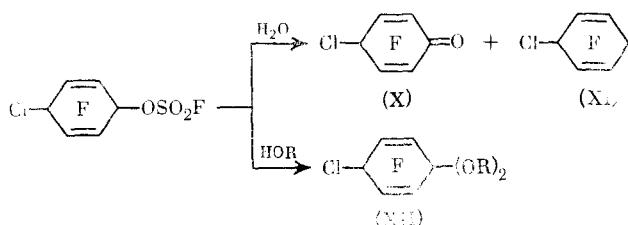
ными эфирами фторсульфатоуксусной кислоты *in situ* не только аминов, но и бензола уже при пониженных температурах в отсутствие катализатора [86, 221], а также ацилирование бензола хлоркарбонилфторсульфатом в примерно подобных условиях [78]:



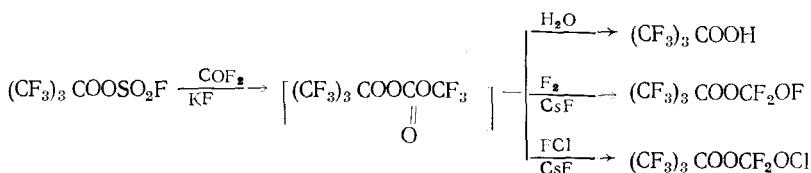
Первичные перфторалкилфторсульфаты легко превращаются в соответствующие производные перфторкарбоновых кислот, а вторичные — в карбонильные соединения, например, в α -дикетоны [193]:



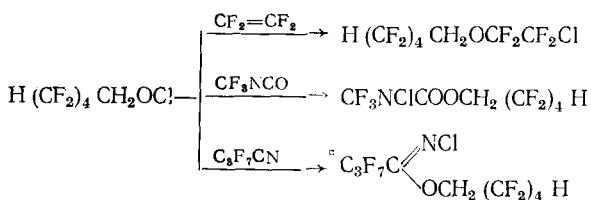
Из 4-хлорперфтор-2,5-циклогексадиенилфторсульфата при гидролизе наряду с кетоном (X) образуется и диен (XI), а обработка спиртами приводит к устойчивым кеталям (XII) [222]:



Недоступные ранее перекисные соединения получены исходя из перфтор-*трет*-бутилфторсульфурилперекиси [174, 223]:



Высокой активностью обладают и гипохлориты полифторалкоголей, полученные хлорированием фторсульфатом хлора; они легко присоединяются к кратным связям углерод — углерод и углерод — азот [175, 224].



В заключение хотелось бы подчеркнуть, что в настоящее время все большее внимание уделяется изучению свойств и реакционной способности гипогалогенидов других сильных кислот, таких как азотная [10], хлорная [10, 92—94] и трифторметансульфоновая [225, 226]. Хотя многие из них значительно уступают в стабильности галогенфторсульфатам (например, $\text{ClOSO}_2\text{CF}_3$ и $\text{BrOSO}_2\text{CF}_3$ авторы [226] не рекомендуют нагревать выше 0°), но и эти соединения все шире используются в органическом синтезе [10, 225, 226].

ЛИТЕРАТУРА

1. Wannagat U., Mennicken G. Z. anorg. allgem. Chem., 1955, B. 278, S. 310.
2. Dudley F. B., Cady G. H., Eggers D. F. J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 290.
3. Dudley F. B., Cady G. H. Ibid., 1957, v. 79, p. 513.
4. Cady G. H., Dudley F. B. Пат. США 2876075 (1959); С. А., 1959, v. 53, 10683.
5. Roberts J. E., Cady G. H. J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 4166.
6. Roberts J. E., Cady G. H. Ibid., 1960, v. 82, p. 352.
7. Gilbreath W. P., Cady G. H. Inorg. Chem., 1963, v. 2, p. 496.
8. Рафф Д. К. В сб.: Синтезы неорганических соединений. Ред. Джолли У. М.: Мир, 1970, т. 3, с. 40.
9. De Marco R. A., Shreeve J. M. In: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Ed. Emeleus H. J., Sharpe A. G. New York — London: Acad. Press, 1974, p. 109.
10. Schack C. J., Christe K. O. Isr. J. Chem., 1978, v. 17, p. 20.
11. Schack C. J., Wilson R. D. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 311.
12. Aubke F., Gillespie R. J. Ibid., 1968, v. 7, p. 599.
13. Aubke F., Cady G. H. Ibid., 1965, v. 4, p. 269.
14. Dudley F. B., Cady G. H. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 3375.
15. Castellano E., Gatti R., Sicre J. E., Schumacher H. J. Z. phys. Chem., 1964, B. 42, S. 174.
16. Stewart R. A., Fujiwara S., Aubke F. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 5524.
17. Stewart R. A. Ibid., 1969, v. 51, p. 3406.
18. Nutkowitz P. M., Vincow G. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5956.
19. Nutkowitz P. M., Vincow G. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 712.
20. Czarnowski J., Castellano E., Schumacher H. J. Z. phys. Chem., 1968, B. 57, S. 249.
21. Vasini E. J., Schumacher H. J. Ibid., 1969, B. 65, S. 238.
22. Robinson E. A. Canad. J. Chem., 1961, v. 39, p. 247.
23. Gillespie R. J., Morton M. J. Chem. Communns., 1968, p. 1565.
24. Christe K. O., Schack C. J., Curtiss E. C. Spectrochim. Acta, A, 1970, v. 26, p. 2367.
25. Qureshi A. M., Aubke F. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 1116.
26. Qureshi A. M., Levchuk L. E., Aubke F. Canad. J. Chem., 1971, v. 49, p. 2544.
27. Wilson W. W., Winfield J. M., Aubke F. J. Fluorine Chem., 1976, v. 7, p. 245.
28. Johnson W. M., Macklin J. W. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 2283.
29. Hargittai J. Z. Naturforsch., A, 1979, B. 34, S. 755.
30. Dudley F. B., Shoolery J. N., Cady G. H. J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 568.
31. Gillespie R. J., Quail J. W. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 2555.
32. Franz G., Neumayr F. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 921.
33. Hohorst F. A., Shreeve J. M. Ibid., 1966, v. 5, p. 2069.
34. Stewart R. A., Fujiwara S., Aubke F. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 965.
35. Hardin C. V., Ratcliffe C. T., Anderson L. R., Fox W. B. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 1938.
36. Allen P. S., McCall M. J., Aubke F., Dunell B. A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1977, v. 73, p. 769.
37. Neumayr F., Vanderkooi N. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 1234.
38. King G. W., Santry D. P., Warren C. H. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 4565.
39. Suzuki E. M., Nibler J. W., Oakes K. A., Eggers D. J. J. Mol. Spectrosc., 1975, v. 58, p. 201.
40. King G. W., Santry D. P., Warren C. H. Ibid., 1969, v. 32, p. 108.
41. King G. W., Warren C. H. Ibid., 1969, v. 32, p. 121.
42. King G. W., Warren C. H. Ibid., 1969, v. 32, p. 138.
43. Warren C. H. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 53, p. 509.
44. Warren C. H. Ibid., 1979, v. 68, p. 407.
45. Warren C. H. Ibid., 1980, v. 72, p. 233.
46. Warren C. H. J. Mol. Spectrosc., 1980, v. 84, p. 102.
47. Gillespie R. J., Milne J. B., Thompson R. C. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 468.
48. Cady G. H. Chem. Eng. News, 1966, v. 44, p. 40.
49. Dudley F. B. J. Chem. Soc., 1963, p. 1406.
50. Ellenrieder G., Schumacher H. J. Z. phys. Chem., 1968, B. 60, S. 49.
51. Castro E. A., Jubert A. H. React. Kinet. Catal. Letters, 1978, v. 9, p. 53.
52. Coleman J. P., Pletcher D. Tetrahedron Letters, 1974, p. 147.
53. Pletcher D., Smith C. Z. Chem. and Ind., 1976, p. 371.
54. Myall C. J., Pletcher D. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1977, v. 85, p. 371.
55. Shreeve J. M., Cady G. H. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4521.
56. Barr J., Gillespie R. J., Ummat P. K. Chem. Communns., 1970, p. 264.
57. Gillespie R. J., Passmore J., Ummat P. K., Vaidya O. C. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 1327.
58. Barr J., Gillespie R. J., Kapoor R., Malhotra K. C. Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 149.
59. Barr J., Crump D. B., Gillespie R. J., Kapoor R., Ummat P. K. Ibid., 1968, v. 46, p. 3607.
60. Barr J., Gillespie R. J., Pez G. P., Ummat P. K., Vaidya O. C. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 1081.
61. Barr J., Gillespie R. J., Pez G. P., Ummat P. K., Vaidya O. C. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 362.
62. Paul R. C., Paul K. K., Malhotra K. C. Chem. Communns., 1970, p. 453.
63. Yeats P. A., Sams J. R., Aubke F. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 328.

64. Johnson W. M., Cady G. H. *Ibid.*, 1973, v. 12, p. 2481.
 65. Johnson W. M., Misra S., Cady G. H. *Ibid.*, 1976, v. 15, p. 1227.
 66. Yeots P. A., Landa B., Samis J. R., Aubke F. *Ibid.*, 1976, v. 15, p. 1452.
 67. Leung P. C., Aubke F. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1977, v. 13, p. 263.
 68. Lee K. C., Aubke F. *Canad. J. Chem.*, 1977, v. 55, p. 2473.
 69. Emme L. M., Gard G. L. *J. Fluorine Chem.*, 1978, v. 12, p. 77.
 70. Lee K. C., Aubke F. *Inorg. Chem.*, 1979, v. 18, p. 389.
 71. Lee K. C., Aubke F. *Canad. J. Chem.*, 1979, v. 57, p. 2058.
 72. Wilson W. W., Aubke F. *J. Fluorine Chem.*, 1979, v. 13, p. 431.
 73. Lee K. C., Aubke F. *Inorg. Chem.*, 1980, v. 19, p. 119.
 74. Ruff J. K., Lustig M. *Ibid.*, 1964, v. 3, p. 1422.
 75. Roberts J. E., Cady G. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, v. 82, p. 354.
 76. Gard G. L., Dudley F. B., Cady G. H. *Noble-Gas Compds.*, 1963, p. 109.
 77. Kirchmeier R. L., Shreeve J. M. *Inorg. Chem.*, 1973, v. 12, p. 2886.
 78. Фокин А. В., Николаева А. Д., Студнев Ю. Н., Ранкин А. И., Прошин Н. А., Кузнецова Л. Д. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 1000.
 79. Roberts J. E., Cady G. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, v. 82, p. 353.
 80. Ellenrieder G., Schumacher H. *J. Z. phys. Chem.*, 1968, B, 59, S. 151.
 81. Ellenrieder G., Schumacher H. *J. Ibid.*, 1968, B, 59, S. 157.
 82. Qureshi A. M., Carter H. A., Aubke F. *Canad. J. Chem.*, 1971, v. 49, p. 35.
 83. Gatti R., Schumacher H. *J. Z. phys. Chem.*, 1968, B, 62, p. 159.
 84. Lustig M., Cady G. H. *Inorg. Chem.*, 1963, v. 2, p. 388.
 85. Ellenrieder G., Castellano E., Schumacher H. *J. Z. phys. Chem.*, 1968, B, 57, S. 19.
 86. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кротогиц И. Н., Кузнецова Л. Д., Вереникин О. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 806.
 87. Noftle R. E. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1970, v. 6, p. 579.
 88. DesMarleau D. D., Cady G. H. *Inorg. Chem.*, 1966, v. 5, p. 1829.
 89. DesMarleau D. D. *Ibid.*, 1968, v. 7, p. 434.
 90. Carter H. A., Aubke F. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1969, v. 5, p. 999.
 91. Kuta G. S., Noftle R. E. *Int. J. Sulfur. Chem.*, 1973, v. 8, p. 335.
 92. Pilipovich D. *Inorg. Chem.*, 1970, v. 9, p. 1387.
 93. Schack C. J., Pilipovich D., Wilson R. D. Пат. США, 3694172 (1972); C. A., 1973, v. 78, 6055.
 94. Schack C. J., Christe K. O., Pilipovich D., Wilson R. D. *Inorg. Chem.*, 1971, v. 10, p. 1078.
 95. Gatti R., Sicre J. E., Schumacher H. *J. Z. phys. Chem.*, 1965, B, 47, S. 323.
 96. Gatti R., Schumacher H. *J. Ibid.*, 1967, B, 55, S. 148.
 97. Imoto H., Aubke F. *J. Fluorine Chem.*, 1980, v. 15, p. 59.
 98. Castellano E., Schumacher H. *J. Z. phys. Chem.*, 1964, B, 43, S. 66.
 99. Castellano E., Schumacher H. *J. An. Assoc. Quim. Argent.*, 1967, v. 55, p. 147.
 100. Ruff J. K., Merritt R. F. *Inorg. Chem.*, 1968, v. 7, p. 1219.
 101. Castellano E., Schumacher H. *J. Z. phys. Chem.*, 1967, B, 54, S. 77.
 102. Morton J. R., Preston K. F. *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 58, p. 2657.
 103. Vasini E., Schumacher H. *J. Z. phys. Chem.*, 1975, B, 94, S. 39.
 104. Vasini E., Schumacher H. *J. Ibid.*, 1977, B, 104, S. 219.
 105. Lustig M. *Inorg. Chem.*, 1965, v. 4, p. 104.
 106. Dev R., Cady G. H. *Ibid.*, 1972, v. 11, p. 1134.
 107. Brown S. D., Gard G. L. *Ibid.*, 1978, v. 17, p. 1363.
 108. Gatti R., Sicre J. E. *Z. phys. Chem.*, 1964, B, 40, S. 127.
 109. Carter H. A., Qureshi A. M., Aubke F. *Chem. Commun.*, 1968, p. 1461.
 110. Aubke F., Cady G. H., Kennard C. H. L. *Inorg. Chem.*, 1964, v. 3, p. 1799.
 111. Carter H. A., Aubke F. *Ibid.*, 1971, v. 10, p. 2296.
 112. Dalziel J. R., Carter H. A., Aubke F. *Ibid.*, 1976, v. 15, p. 1247.
 113. Merrill C. I., Cady G. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, v. 85, p. 909.
 114. Reichert W. L., Cady G. H. *Inorg. Chem.*, 1973, v. 12, p. 769.
 115. Schack C. J., Christe K. O. *Ibid.*, 1974, v. 13, p. 2378.
 116. Schack C. J., Lindahl C. B., Pilipovich D., Christe K. O. *Ibid.*, 1972, v. 11, p. 2201.
 117. Wilson W. W., Aubke F. *Ibid.*, 1974, v. 13, p. 326.
 118. Wilson W. W., Dalziel J. R., Aubke F. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, v. 37, p. 665.
 119. Gillespie R. J., Morton M. J. *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 1971, v. 25, p. 553.
 120. Gillespie R. J., Morton M. J. *Inorg. Chem.*, 1972, v. 11, p. 586.
 121. Shreeve J. M., Cady G. H. *Inorg. Syn.*, 1963, v. 7, p. 124.
 122. Cady G. H. *Ibid.*, 1968, v. 11, p. 155.
 123. Dudley F. B. *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3407.
 124. Leung P. C., Aubke F. *J. Fluorine Chem.*, 1979, v. 14, p. 347.
 125. Staricco E. H., Sicre J. E., Schumacher H. *J. Z. phys. Chem.*, 1962, B, 35, S. 122.
 126. Schumacher H. *J. Photochem. Photobiol.*, 1968, v. 7, p. 755.
 127. Gambaruto M., Sicre J. E., Schumacher H. *J. J. Fluorine Chem.*, 1975, v. 5, p. 175.
 128. Solomon I. J., Kacmarek A. J., McDonough J. M. *J. Chem. Engng. Data*, 1968, v. 13, p. 524.
 129. Solomon I. J., Kacmarek A. J., Raney J. *J. Phys. Chem.*, 1968, v. 72, p. 2262.
 130. Solomon I. J., Kacmarek A. J. *J. Fluorine Chem.*, 1971, v. 1, p. 255.
 131. Bolzan J. E., Sicre J. E., Schumacher H. *J. An. Assoc. Quim. Argent.*, 1968, v. 56, p. 55; РЖХм., 1969, 22Б972.
 132. Castellano E., Schumacher H. *J. Z. phys. Chem.*, 1965, B, 44, S. 57.
 133. Davila W. H. B., Schumacher H. *J. Ibid.*, 1965, B, 47, S. 57.

134. Bartlett N., Sladky F. O. Chem. Commun., 1968, p. 1046.
135. Bartlett N., Wechsberg M., Sladky F. O., Bulliner P. A., Jones G. R., Burbank R. D. Ibid., 1969, p. 703.
136. Eisenberg M., DesMarteau D. D. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1970, v. 6, p. 29.
137. Eisenberg M., DesMarteau D. D. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 2641.
138. Wechsberg M., Bulliner P. A., Sladky F. O., Mews R., Bartlett N. Ibid., 1972, v. 11, p. 3063.
139. Бардин В. В., Фурин Г. Г., Якобсон Г. Г. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 885.
140. Brown S. D., Gard G. L. Inorg. Chem. Letters, 1975, v. 11, p. 19.
141. Wilson W. W., Naulin C., Bougon R. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 2252.
142. Masson J. P., Naulin C., Charpin P., Bougon R. Ibid., 1978, v. 17, p. 1858.
143. Czarnowski J., Castellano E., Schumacher H. J. Z. phys. Chem., 1969, B. 65, S. 225.
144. Smale A. Vestn. Slov. Kem. Drus., 1974, v. 21, p. 5.
145. Christe K. O., Wilson R. D., Schack C. J. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 3046.
146. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Кузнецова Л. Д., Вереникин О. В., Кротович И. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 2422.
147. Gillespie R. J., Morton M. J. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 591.
148. Schack C. J., Wilson R. D. Пат. США 3780165 (1973); С. А., 1974, 80, 85314.
149. Schack C. J., Christe K. O. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1978, v. 14, p. 293.
150. Bernard P., Vast P. Compt. rend. C, 1970, v. 270, p. 1721.
151. Krespan C. G. J. Fluorine Chem., 1972, v. 2, p. 173.
152. Актаев Н. П., Ильин Г. Ф., Сокольский Г. А., Кнунианц И. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 1112.
153. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Кузнецова Л. Д., Комаров В. А. Там же, 1976, с. 489.
154. Marco R. A., Fox W. B. J. Fluorine Chem., 1978, v. 12, p. 137.
155. Cafferata L. F. R., Sicre J. E. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 242.
156. Merrill C. I. VI Int. Symp. on Fluorine Chemistry, Abstr. of Papers, Durham, England, 1971, C. 49.
157. Ratcliffe C. T., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 631.
158. Lustig M. Ibid., 1965, v. 4, p. 1828.
159. Merrill C. I. Пат. США 3721695 (1973); С. А., 1973, v. 78, 135640.
160. Hill B. K., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 2184.
161. Delfino J. J., Shreeve J. M. Ibid., 1966, v. 5, p. 308.
162. Wright K. J., Shreeve J. M. Ibid., 1973, v. 12, p. 77.
163. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кротович И. Н., Кузнецова Л. Д. III Всесоюзн. конф. по химии фторорганических соединений. Тезисы докл. Одесса, 1978, с. 20.
164. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Кротович И. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, с. 2374.
165. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Кузнецова Л. Д. Там же, 1974, с. 1892.
166. Schack C. J., Christe K. O. J. Fluorine Chem., 1979, v. 14, p. 519.
167. Schack C. J., Christe K. O. Ibid., 1980, v. 16, p. 63.
168. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Кротович И. Н., Вереникин О. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, с. 2370.
169. Johnson W. M., Carter H. A., Aubke F. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1969, v. 5, p. 719.
170. Noffle R. E. Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 2167.
171. Ratcliffe C. T., Hardin C. V., Anderson L. R., Fox W. B. Summer Symp. on Fluorine Chemistry, 1970, Marquette University (цит. по [9]).
172. Carter H. A., Kirchmeir R. L., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 2237.
173. Walker N. S., DesMarteau D. D. J. Fluorine Chem., 1975, v. 5, p. 127.
174. Shin L. Y., Darryl D. VIII Int. Symp. on Fluorine Chemistry. Abstr. of Papers., 1976, I-6.
175. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Пасевина К. И., Потарина Т. М., Вереникин О. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 2369.
176. Schack C. J., Christe K. O. J. Fluorine Chem., 1978, v. 12, p. 325.
177. Schack C. J., Christe K. O. Заявка США 47558 (1980); С. А., 1980, v. 92, 197939.
178. Schack C. J., Christe K. O. Пат. США 4222968 (1980); С. А., 1980, v. 92, 197938.
179. Czarnowski J., Schumacher H. J. Z. phys. Chem., 1974, B. 92, S. 329.
180. Descamps B., Forst W. Anal. Chem., 1975, v. 47, p. 953.
181. Hohorst F. A., DesMarteau D. D. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 3866.
182. Bernstein P. A., DesMarteau D. D. J. Fluorine Chem., 1972/1973, v. 2, p. 315.
183. DesMarteau D. D., Cady G. H. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 169.
184. Гинсбург В. А., Туманов А. Н., Абрамова А. В., Ковалченко А. Д. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 1195.
185. Yeats P. A., Poh B. L., Ford B. F. E., Soms J. R., Aubke F. J. Chem. Soc., A, 1970, p. 2188.
186. Rodriguez J. A., Noffle R. E. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 1874.
187. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кротович И. Н., Кузнецова Л. Д., Вереникин О. В., Платонов В. Г. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 1934.
188. Фокин А. В., Гуков А. М., Студнев Ю. Н., Комаров В. А., Кротович И. Н., Узун А. Т. Там же, 1977, с. 2388.
189. Fokin A. V. J. Fluorine Chem., 1980, v. 16, p. 565.
190. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кротович И. Н., Кузнецова Л. Д., Гуков А. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 2388.
191. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кротович И. Н., Фурин Г. Г., Якобсон Г. Г. Там же, 1981, с. 927.

192. Lustig M., Ruff J. K. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 287.
193. Курькин М. А., Герман Л. С., Студнев Ю. Н., Фокин А. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 1679.
194. Meshri D. T., Shreeve J. M. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 1711.
195. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Кротович И. Н., Кузнецова Л. Д., Комаров В. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 946.
196. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кузнецова Л. Д. II Всесоюзн. конф. по химии фторорганических соединений. Тезисы докл. Киев: Наукова думка, 1973, с. 54.
197. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кузнецова Л. Д., Рудь В. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 471.
198. Молдавский Д. Д., Темченко В. Г., Слесарева В. И., Антипенко Г. Л. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 673.
199. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кузнецова Л. Д., Кротович И. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 649.
200. Кротович И. Н., Курькин М. А., Студнев Ю. Н., Герман Л. С., Фокин А. В. Симпозиум: Синтез, свойства и применение фторсодержащих кетонов и дикетонов. Тезисы докл. Свердловск, 1979, с. 29.
201. Елеев А. Ф., Сокольский Г. А., Кунянц И. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 892.
202. Fokin A. V. VII European Symposium on Fluorine Chemistry Abstr. of Papers. Venice, Italy, 1980, p. 51.
203. Schack C. J., Christe K. O. Division on Fluorine Chem. Second Chem. Congress of the North Am. Continent. San-Francisco, California, 1980, p. Fluo (58).
204. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Потарина Т. М., Кузнецова Л. Д. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 2641.
205. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Потарина Т. М., Верениклин О. В. Там же, 1981, с. 2376.
206. Молдавский Д. Д., Темченко В. Г., Антипенко Г. Л. Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 44.
207. Фокин А. В., Гуков А. М., Студнев Ю. Н., Комаров В. А., Узун А. Т. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 486.
208. Merrill C. I. Пат. США 3721694 (1973); С. А., 1973, в. 78, 135641.
209. Noffle R. E., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 687.
210. Varwig J., Mews R. J. Chem. Res. (S), 1977, p. 245.
211. Kirchmeier R. L., Lasouris U. I., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 592.
212. Фокин А. В., Комаров В. А., Узун А. Т., Студнев Ю. Н., Гуков А. М., Широков С. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 727.
213. Sprenger G. H., Wright K. J., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 2890.
214. Lehmann E., Schmeiber M. Abstracts. VI European Symposium on Fluorine Chemistry. Abstr. of Papers. Dortmund, 1977, J-68.
215. Naumann D. Abstracts III Winter Fluorine Conference. Abstr. of Papers. St. Petersburg (USA), 1977, Th. 7—1.
216. Dalziel J. R., Aubke F. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 2707.
217. Germain A., Conumayras A. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 487.
218. Pletcher D., Smith C. Z. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1975, p. 948.
219. Myall C. J., Pletcher D. Ibid., 1976, p. 2035.
220. Banks R. E., Haszeldine R. N., Hyde D. L. Chem. Commununs, 1967, p. 413.
221. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кузнецова Л. Д., Кротович И. Н. III Всесоюзн. конф. по химии фторорганических соединений. Тезисы докл. Одесса, 1978, с. 96.
222. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Кротович И. Н., Кузнецова Л. Д., Верениклин О. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 1445.
223. DesMarteau D. D. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 304.
224. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Пасевина К. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 2623.
225. Katsuhara Y., DesMarteau D. D. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1039.
226. Katsuhara Y., DesMarteau D. D. J. Fluorine Chem., 1980, v. 16, p. 257.