

УДК 547.432.3

## ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ $\alpha$ -ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

*Салоутин В. И., Пашкевич К. И., Постовский И. Я.*

Рассмотрен синтез фторсодержащих  $\alpha$ -дикарбонильных соединений и их производных, химические свойства (включая образование, гетеропиколов) и применение этих соединений. Приводятся данные, подчеркивающие их особенности, вызванные присутствием атомов фтора.

Библиография — 97 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1287
II. Методы синтеза	1287
III. Химические превращения	1293
IV. Применение	1302

### I. ВВЕДЕНИЕ

$\alpha$ -Дикарбонильные соединения ( $\alpha$ -ДКС) —  $\alpha$ -дикетоны,  $\alpha$ -кетоальдегиды,  $\alpha$ -кетокислоты и их производные применяются в промышленности и в лабораторных синтезах. Наличие  $\alpha$ -дикарбонильной группировки в соединениях этого класса обусловливает их высокую реакционную способность по отношению ко многим типам реагентов. Они являются удобными объектами и для изучения некоторых теоретических вопросов органической химии (поворотная изомерия вокруг одинарной C—C-связи, взаимное влияние заместителей). Среди соединений этого типа обнаружены биологически активные вещества, аналитические реагенты и ценные мономеры. Введение атомов фтора в молекулы  $\alpha$ -ДКС в ряде случаев приводит к изменению реакционной способности этих веществ и появлению новых аспектов их применения. В настоящее время в литературе накоплен значительный материал по фторсодержащим  $\alpha$ -ДКС. Однако обобщений по этому вопросу в литературе нет<sup>1</sup>.

В данном обзоре обобщены литературные данные по синтезу, химическим превращениям и практическому применению фторсодержащих  $\alpha$ -дикетонов,  $\alpha$ -кетоальдегидов,  $\alpha$ -кетокислот и их производных. В обзоре охвачена литература по 1980 г. включительно.

### II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

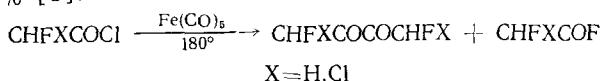
В литературе описано получение довольно большого числа фторсодержащих  $\alpha$ -дикетонов,  $\alpha$ -кетоальдегидов,  $\alpha$ -кетокислот и их производных различными методами; эти данные удобно разбить на две группы: получение  $\alpha$ -дикетонов и альдегидов, и получение  $\alpha$ -кетокислот и их производных.

#### 1. Фторсодержащие $\alpha$ -дикетоны и $\alpha$ -кетоальдегиды

Ряд методов получения фторсодержащих  $\alpha$ -ДКС основывается на превращениях веществ, в которых карбонильная группа связана с атомом галогена, фторалькильным или фторацильным радикалом (галоген-ангидриды, кетоны, ангидриды кислот). Эти методы, как правило, включают радикальные процессы (отрыв радикалов, рекомбинация фторацильных радикалов или окисление).

<sup>1</sup> Некоторые сведения об  $\alpha$ -ДКС имеются в обзора [1, 2], посвященных в основном другим вопросам.

1,4-Дифторбутандион-2,3 и 1,4-дифтор-1,4-дихлорбутандион-2,3 получены (с выходами 42 и 58% соответственно) взаимодействием хлорангидридов монофтор- или фторхлоруксусной кислоты с пентакарбонилом железа в автоклаве при 180° [3]. Диацетил образуется по этому методу с выходом 86% [3].

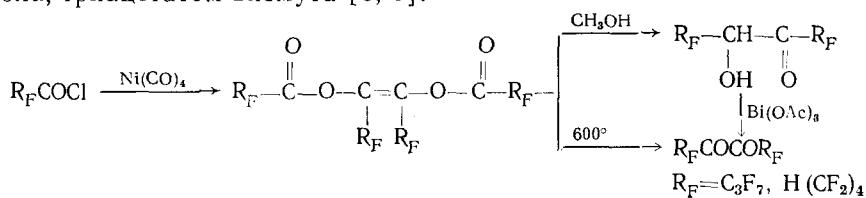


В случае хлорангидридов трифторуксусной и дифторуксусной кислот перфтордиацетил и 1,1,4,4-тетрафторбутандион-2,3 не образуются, а наблюдается деструкция исходных хлорангидридов с выделением фторидов железа, угля и небольших количеств карбоналфторида и гексафторэтана [3].

1,1,4,4-Тетрафторбутандион-2,3 и перфтордиацетил получены взаимодействием ангидридов дифтор- и трифторуксусных кислот с пентакарбонилом железа (выход 11 и 6,5%) [4]. В этих же условиях диацетил из ангидрида трифторуксусной кислоты образуется с выходом 90% [4]. Из ангидрида трифторацетат железа, окись углерода, фториды железа, трифторацетил-фторид, *бис*-трифторацетат гексафтор-2-бутен-2,3-диола и гексафторэтан [4]. Аналогичные продукты образуются из ангидрида дифторуксусной кислоты [4].

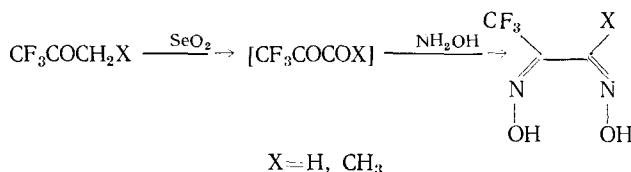
Авторы работ [3, 4] считают, что с уменьшением содержания фтора в исходных хлорангидридах и ангидридах кислот выход фторангидридов падает, а выход  $\alpha$ -дикетонов увеличивается в связи с уменьшением концентраций фторидов железа в реакционной смеси.

При взаимодействии хлорангидридов гептафтормасляной и  $\omega$ -гидрооктафторвалериановой кислот с тетракарбонилом никеля в бензонитриле при 25° образуются соответствующие сложные эфиры ендиолов с выходом 51 и 19%, которые пиролизом при 600° в вакууме превращают в  $\alpha$ -дикетоны [5, 6]. Эти же  $\alpha$ -дикетоны образуются при окислении фторсодержащих  $\alpha$ -кетоспиртов, полученных из эфиров ендиолов и метанола, триацетатом висмута [5, 6]:



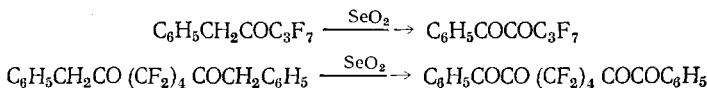
Попытка получения декафторбензила исходя из пентафторбром- или пентафториодбензола и тетракарбонила никеля в аprotонных растворителях оказалась безуспешной; продуктами реакции были только декафтордифенил, декафторбензофенон и пентафторбензол [7]. Отсутствие декафторбензила авторы [7] связывают с нестабильностью пентафторбензоильного радикала, который распадается прежде, чем успеет димеризоваться.

1,1,1-Трифторбутандион-2,3 и трифторметилглиоксаль образуются из трифторметилэтоксикарбоната и трифторацетона при окислении их двуокисью селена. Однако в чистом виде эти соединения выделить не удалось, и они были охарактеризованы в виде глиоксимов [8].

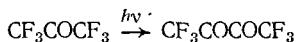


По-видимому, указанный метод не представляет ценности для получения фторсодержащих  $\alpha$ -ДКС, так как попытка гидролиза перфториро-

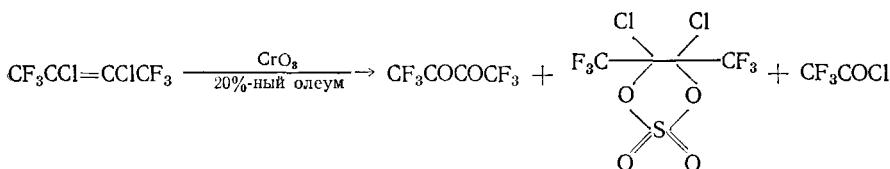
ванного дипропилглиоксимиа оказалась безуспешной [9]. Более интересные результаты получены при окислении фторалкилбензилкетонов [10].



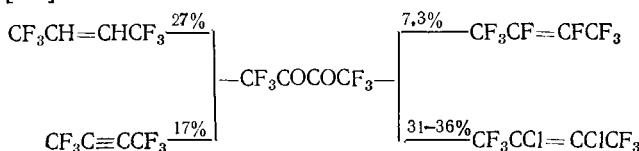
В некоторых работах по фотолизу гексафторацетона постулируется образование перфтордиацетила при рекомбинации трифторацильных радикалов [11, 12]. Хотя перфтордиацетил в работах [11, 12] выделен не был, но при изучении импульсного фотолиза гексафторацетона при  $-78^\circ$  его идентифицировали [12] по спектрам фосфоресценции в присутствии гексафторацетона.



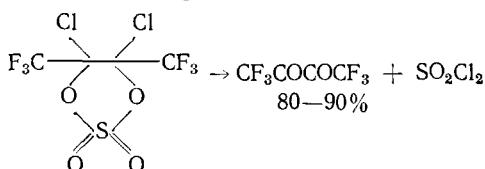
Описано большое число методов получения фторсодержащих  $\alpha$ -дикетонов, которые основаны на превращениях соединений, содержащих кратные связи (фторолефены, фторацетилены и фтораллены). Впервые перфтордиацетил был синтезирован окислением 2,3-дихлоргексафторбутина-2 хромовым ангидридом в 20%-ном олеуме [13]. Наряду с перфтордиацетилом образуется трифторацетилхлорид и 2,3-дихлор-1,1,1,4,4,4-гексафторбутиленсульфат [13].



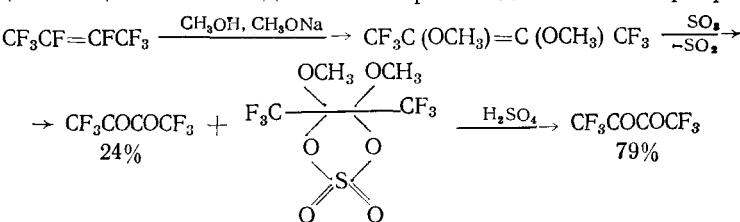
Эти авторы исследовали получение перфтордиацетила при окислении гексафторбутина-2 хромовым ангидридом или перхлоратом калия в 20%-ном олеуме [14].



2,3-Дихлоргексафторбутиленсульфат, образующийся при окислении 2,3-дихлоргексафторбутина-2, превращается в перфтордиацетил при обработке катализитическими количествами трифенилфосфина, трифенилфосфита, трибутиламина или пиридина [15].

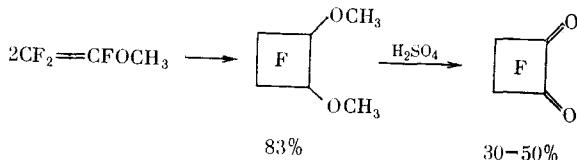


Перфтордиацетил получен из перфторбутина-2 через 2,3-диметоксигексафторбутиленсульфат [16, 17], образующийся при реакции серного ангидрида с вицинальными диметоксипроизводными гексафторбутина-2.

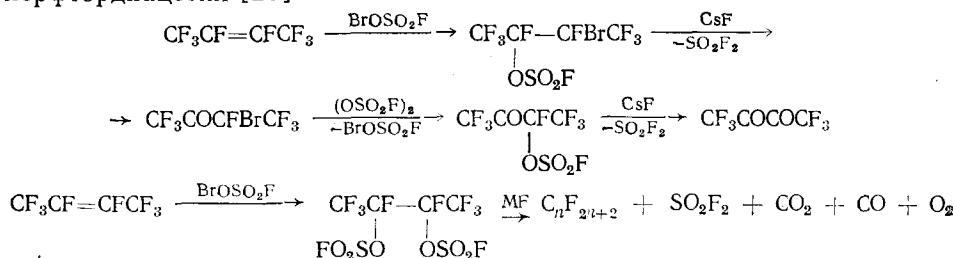


Этот метод является одним из лучших с точки зрения выходов продуктов и доступности исходных реагентов. К сожалению, он, по-видимому, не универсален и пригоден только для получения перфтордиацитила, так как при удлинении фторалкильных остатков реакция фторолефина с метилатом натрия в метаноле приводит к образованию смесей продуктов [17].

Перфторцикlobутандион-1,2 синтезирован с выходом 30—50% при обработке 1,2-диметоксиперфторцикlobутана серной кислотой [18].

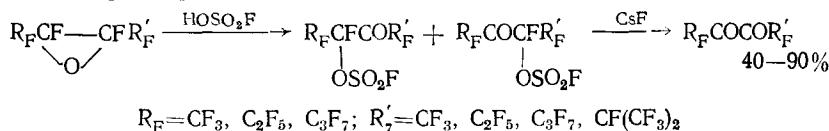


Действием фторсульфата брома на перфторбутилен-2 получен 2,3-ди(фторсульфато)перфторбутан, при обработке которого фторидами щелочных металлов авторам [19] не удалось выделить перфтордиацетил. Однако в работе [20] при взаимодействии фторсульфата брома с перфторбутиленом-2 получен 2-бром-3-фторсульфатоперфторбутан, который под действием фторида цезия превращается в 2-бромперфторбутанон-2. Последний при взаимодействии с пероксидисульфурилфторидом дает 3-фторсульфатоперфторбутанон-2, который с фторидом цезия образует перфтордиацетил [20].



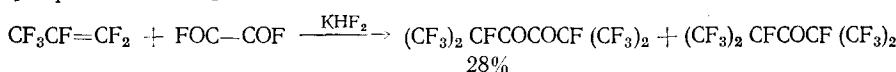
Несомненный интерес представляет метод получения симметричных и несимметричных перфторированных  $\alpha$ -дикетонов взаимодействием пероксидисульфурилдифторида с интернальными фторолефинами с последующей обработкой продуктов присоединения фторидом цезия [21].

В настоящее время перфторированные  $\alpha$ -кетофтормульфаты стали довольно доступны благодаря синтезам из окисей интернальных фторолефинов и фторсульфоновой кислоты, что позволило получить большое количество фторсодержащих  $\alpha$ -дикетонов [22—24].



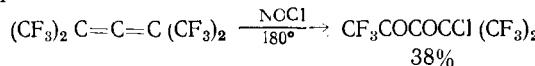
Два последних метода представляются наиболее общими для получения алифатических и алициклических перфторированных  $\alpha$ -дикетонов [21—24].

Перфтор-2,5-диметилгександион-3,4 выделен с выходом 28% наряду с перфтор-2,4-диметилпентаноном-3 при взаимодействии перфторпропилена с оксалилдифторидом под давлением в ацетонитриле в присутствии бифторида калия [25].

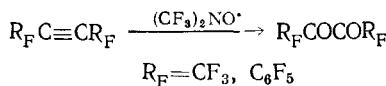


Предложен также аналогичный, но несколько модифицированный метод, позволяющий использовать в качестве исходного реагента оксалилди-хлорид [26].

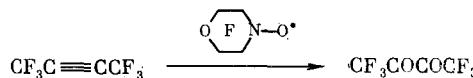
2-Хлорперфтор-2-метилпентандион-3,4 наряду с другими продуктами получен с выходом 38% при обработке *тетракис*(трифторметил)аллена нитрозилхлоридом [27].



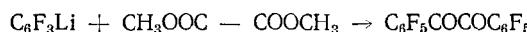
При взаимодействии гексафтторбутина-2 или перфтормифенилацетиlena с *бис*(трифторметил)нитроксидом образуются перфтормифенилацетил или декафтторбензил с выходами 73% (при конверсии 50%) и 25% соответственно [28].



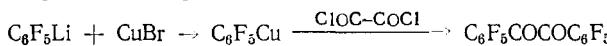
Гексафтторбутил-2 с перфторморфолиноксидом также дает перфтормифенилацетил [29].



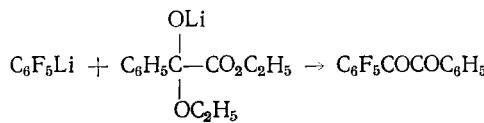
$\alpha$ -Дикетоны, содержащие пентафтторфенильные радикалы, синтезируются в основном с помощью металлоорганических соединений ароматического ряда. Декафтторбензил образуется при взаимодействии пентафтторфениллития с диметилоксалатом при низких температурах ( $-40 \div -78^\circ$ ) с выходом 43—55% [30].



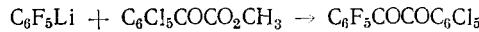
Декафтторбензил с выходом 26—32% удается получить из фенилмеди и оксалилдихлорида в эфире [31].



Пентафтторбензил получают с выходом 40% по следующей схеме [30]:



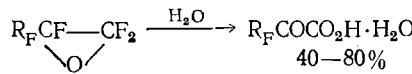
Пентафтторпентахлорбензил синтезирован взаимодействием пентафтторфениллития с метилпентахлорбензоилформиатом при  $-78^\circ$  (выход 87%) [30].



## 2. Фторсодержащие $\alpha$ -кетокислоты и их производные

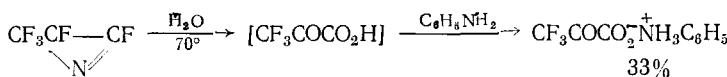
Основным методом синтеза фторсодержащих  $\alpha$ -кетокислот и их производных является взаимодействие  $\alpha$ -окисей терминалльных фторолефинов и перфтораэринов с нуклеофильными ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{RNH}_2$ ) или электрофильными ( $\text{SO}_3$ ) реагентами.

Гидрат трифтормировиноградной кислоты получен действием воды на окись гексафтторпропилена [32, 33]. Этот метод оказался общим и успешно использован для синтеза гидратов фторсодержащих  $\alpha$ -кетокислот с более длинными фторалкильными остатками из соответствующих  $\alpha$ -окисей высших фторолефинов [34, 35].

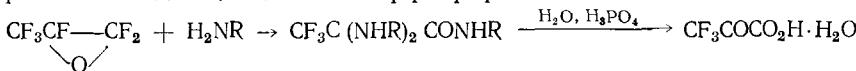


$\text{R}_\text{F}=\text{CF}_3$  [32, 33];  $\text{C}_2\text{F}_5$  [34];  $\text{H}(\text{CF}_2)_n$ , где  $n=2, 4$  [34], 6 [35];  $\text{C}_4\text{F}_9$  [34].

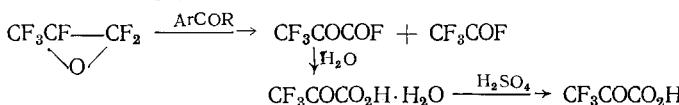
Описано получение трифтормировиноградной кислоты путем гидролиза перфттор-2- и -3-метил-2Н-азиринов [36].



Гидрат трифторпировиноградной кислоты образуется при кислотном гидролизе амида  $\alpha,\alpha$ -диаминоперфторпропионовой кислоты [37].

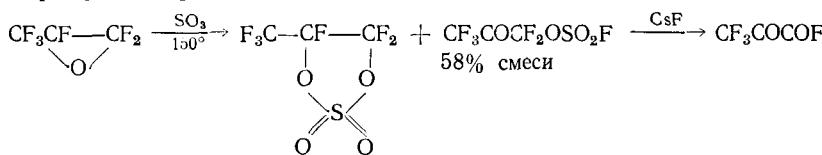


Фторангидрид трифторпировиноградной кислоты при взаимодействии с водой дает гидрат трифторпировиноградной кислоты; исходными реагентами для получения фторангидрида служат окись гексафторпропилена и ароматическое карбонильное соединение (бензофенон, ацетофенон, бензальдегид и др.) [38—45].

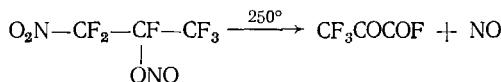


Необходимо отметить, что механизм этой реакции до настоящего времени остается неясным.

Фторангидрид трифторпировиноградной кислоты получен также из окиси гексафторпропилена и серного ангидрида при  $150^\circ$  с последующим элиминированием фтористого сульфурила действием фторида цезия на смесь продуктов присоединения [46].

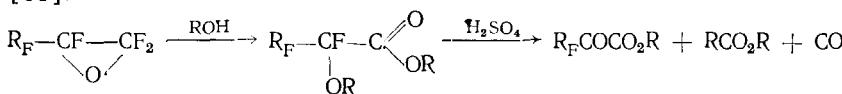


Пиролиз нитрита 1-нитроперфторпропанола-2 в проточной системе дает фторангидрид трифторпировиноградной кислоты с выходом  $\sim 10\%$  [47].



Исследованием ИК-спектров и температурной зависимости спектров ПМР растворов гидратов фторсодержащих  $\alpha$ -кетокислот показано, что они существуют в виде  $\alpha,\alpha$ -диоксифторкарбоновых кислот  $\text{R}_\text{F}\text{C}(\text{OH})_2\text{COOH}$ . Этим они отличаются от обычных не содержащих фтора  $\alpha$ -кетокислот, которые не образуют стабильных гидратов, выделяемых в кристаллическом виде [34].

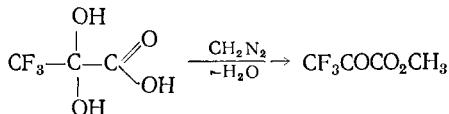
При обработке гидратов фторсодержащих  $\alpha$ -кетокислот пятиокисью фосфора выделяются безводные  $\alpha$ -кетокислоты [35]. Взаимодействием  $\alpha$ -окисей терминальных фторолефинов со спиртами синтезированы с высокими выходами (50—96%) алкиловые эфиры 2-алкоксиперфторкарбоновых кислот [32, 33, 48—51]. Метиловый эфир 2-метокситетрафторпропиновой кислоты под действием серной кислоты при  $140^\circ$  превращается в метиловый эфир трифторпировиноградной кислоты [48]. Однако алкиловые эфиры высших 2-алкоксифторкарбоновых кислот в этих условиях дают смесь алкиловых эфиров  $\alpha$ -кетофторкарбоновых кислот и продуктов декарбонилирования эфиров соответствующих фторкарбоновых кислот [51].



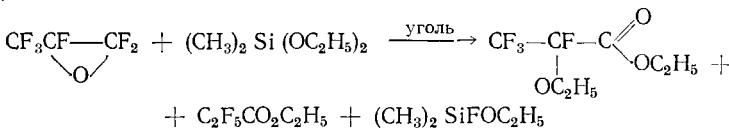
$\text{R} = \text{алкил}; \text{R}_\text{F} = \text{CF}_3$  [48];  $\text{C}_2\text{F}_5$  [51];  $\text{C}_4\text{F}_9$  [51];  $\text{H}(\text{CF}_2)_n$ , где  $n = 2, 4$  [51]

Снижение температуры реакции до  $100^\circ$  или до  $60^\circ$  (при замене серной кислоты на 20%-ный олеум) позволило получить чистые метиловые эфиры высших полифторированных  $\alpha$ -кетокислот [51]. Метиловый эфир

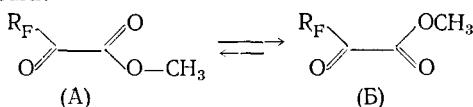
трифтормировиноградной кислоты получен обработкой гидрата трифтормировиноградной кислоты диазометаном [48].



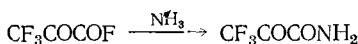
Этиловый эфир 2-этокситетрафторпропионовой кислоты образуется при взаимодействии окиси гексафторпропилена с диметилдиэтоксисиланом [52].



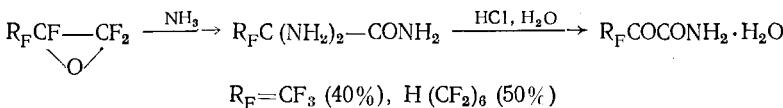
Путем исследования ИК-спектров и дипольных моментов растворов метиловых эфиров фторсодержащих  $\alpha$ -кетокислот в четыреххлористом углероде установлено, что они существуют в виде равновесной смеси *транс*- и *цикло*-конформеров (А) и (Б) с преобладающим содержанием *цикло*-формы [53]. Эфиры пировиноградной кислоты представляют собой также смесь *цикло*- и *транс*-конформеров, но с преобладанием *транс*-формы [54]. Такое различие обусловлено, по-видимому, тем, что *цикло*-форма эфиров фторсодержащих  $\alpha$ -кетокислот менее полярна, чем *транс*-форма, тогда как для эфиров углеводородных  $\alpha$ -кетокислот менее полярной является *транс*-форма.



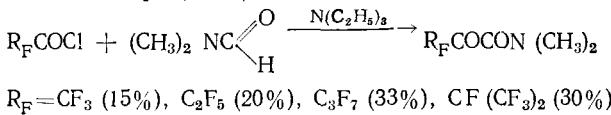
Амид трифтормировиноградной кислоты получен при взаимодействии ее фторангидрида с аммиаком [38, 40, 43].



Гидролиз амидов  $\alpha,\alpha$ -диаминофторкарбоновых кислот приводит к гидратам амидов  $\alpha$ -кетокислот [35].



Описано получение диметиламидов  $\alpha$ -кетофткоркарбоновых кислот взаимодействием хлорангидридов перфткоркарбоновых кислот с диметилформамидом в присутствии триэтиламина [55, 56] (без триэтиламина выходы значительно ниже [55, 56]).



### III. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

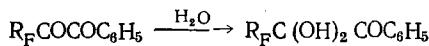
## 1. Анионоидные реакции

Большая часть исследований в области химии фторсодержащих  $\alpha$ -ДКС связана с изучением анионоидных реакций; они приводят к различным ценным производным  $\alpha$ -ДКС и позволяют синтезировать соединения, обладающие практически полезными свойствами.

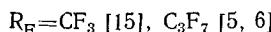
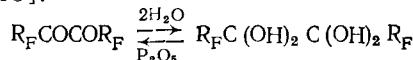
а) Взаимодействие  $\alpha$ -ДКС с гидроксилсодержащими реагентами

Фторсодержащие  $\alpha$ -дикетоны с фторалкильным заместителем у одной карбонильной группы и *bis*- $\alpha$ -дикетоны с фторалифатической цепью между  $\alpha$ -дикарбонильными группировками присоединяют одну молекулу

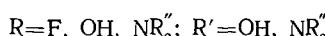
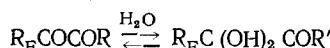
воды, образуя *гем*-кетодиолы [10, 57]. Место присоединения строго не доказано, однако по аналогии с несимметричными  $\beta$ -дикетонами, для которых методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$  установлено присоединение воды по карбонилу, связанному с фторсодержащим заместителем, можно полагать, что в случае  $\alpha$ -дикетона вода также реагирует по карбонильной группе, соседней с фторированным радикалом [58].



$\alpha$ -Дикетоны, в которых фторалкильные радикалы связаны с обеими карбонильными группами, присоединяют две молекулы воды с образованием тетраолов [5, 15]. Тетраолы являются стабильными соединениями и отдают воду лишь при нагревании с пятиокисью фосфора [5, 6] или 20%-ным олеумом [15].

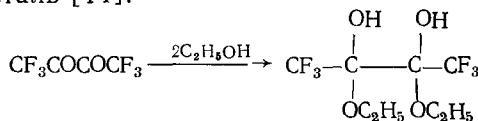


Фторсодержащие  $\alpha$ -кетокислоты [32, 33, 35, 37], фторангидриды [37, 38] и амиды [35, 55] также присоединяют молекулу воды по карбонильной группе, образуя *гем*-диоксипроизводные. Фторангидридная группа гидролизуется при этом до карбоксильной.

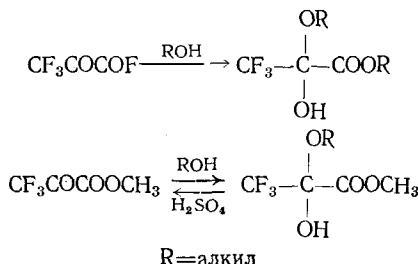


Производные  $\alpha, \alpha$ -диоксикислот — вполне стабильные соединения, отдающие воду только при обработке их пятиокисью фосфора [47] или серной кислотой [38], тогда как углеводородные  $\alpha$ -кетокислоты стабильных гидратов не образуют.

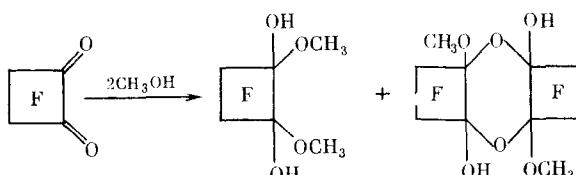
Перфтордиацетил при взаимодействии с этанолом образует устойчивый *бис*-полукеталь [14].



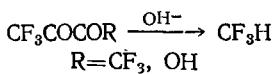
Метиловый эфир [37, 60] и фторангидрид [61] трифторпирровиноградной кислоты бурно реагируют со спиртами, что приводит к стабильным полукеталам. Полукеталь метилового эфира трифторпирровиноградной кислоты может быть разрушен обработкой его серной кислотой [60].



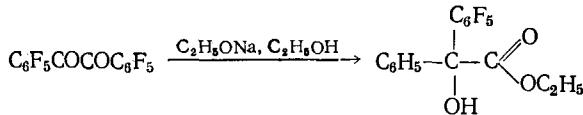
Перфторациклогександион-1,2 при действии метанола образует *бис*-полукеталь и производное диоксана [18].



При обработке водной щелочью фторалифатические  $\alpha$ -дикетоны [14] и  $\alpha$ -кетокислоты [33], подобно фторированным монокетонам [59], претерпевают галоформный распад с образованием трифторметана.

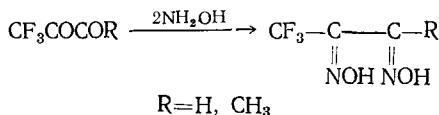


Фторсодержащие ароматические  $\alpha$ -дикетоны в спирте в присутствии алкоголятов щелочных металлов претерпевают перегруппировку с миграцией пентафторфенильного радикала [30].

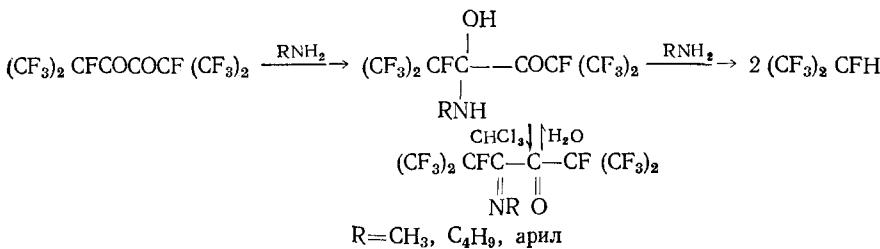


### б) Взаимодействие $\alpha$ -ДКС с аминосодержащими нуклеофилами

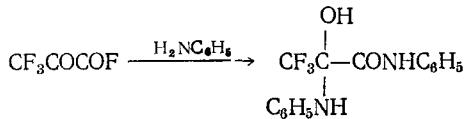
$\alpha$ -Дикарбонильные соединения с одной фторалкильной группой при взаимодействии с гидроксилами, которые легко образуют комплексы с катионом никеля [8].



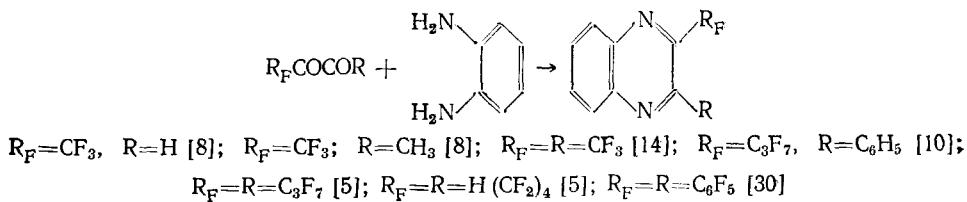
Перфтор-2,5-диметилгександион-3,4 реагирует с аминами (соотношение реагентов 1 : 1), образуя продукты присоединения, которые при нагревании в хлороформе отщепляют воду и дают кетоимины ([26]). Однако при действии избытка амина  $\alpha$ -дикетон или его аддукт 1 : 1 с амином претерпевают галоформный распад с образованием 2-гидроперфторпропана [26], что, по-видимому, связано с высокой стабильностью уходящего гептафторизопропильного аниона.



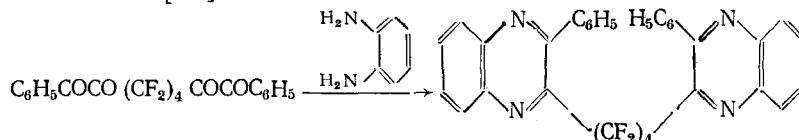
При взаимодействии фторангидрида трифторпропионоградной кислоты с анилином получен анилид  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -фениламиноперфторпропионовой кислоты [46].



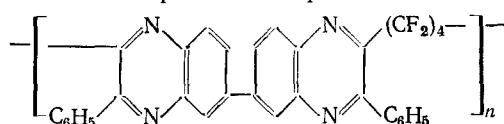
Не содержащие фтора  $\alpha$ -дикетоны реагируют с *o*-фенилендиамином (ОФДА) с образованием 2,3-замещенных хиноксалинов [62]. Эта реакция интенсивно изучалась и в ряду фторсодержащих  $\alpha$ -ДКС. В результате исследований показано, что фторсодержащие  $\alpha$ -дикетоны с фторалкильными заместителями нормального строения и фторароматическими радикалами реагируют с ОФДА подобно  $\alpha$ -дикетонам углеводородного ряда и с хорошими выходами дают хиноксалины, содержащие фторированные заместители в гетерокольце [5, 8, 10, 14, 30]. Реакция с успехом используется для идентификации фторсодержащих  $\alpha$ -дикетонов, так как образующиеся хиноксалины представляют собой легко поддающиеся очистке кристаллические вещества.



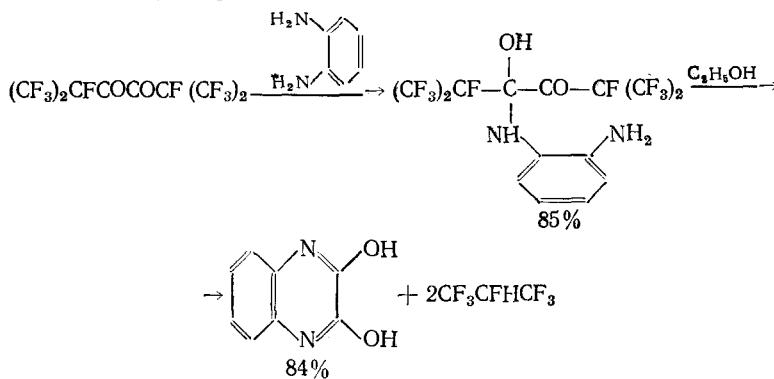
Фторсодержащие *bis*- $\alpha$ -дикетоны с фторалифатической цепью между  $\alpha$ -дикарбонильными группировками также реагируют с ОФДА и дают *bis*-хиноксалины [57].



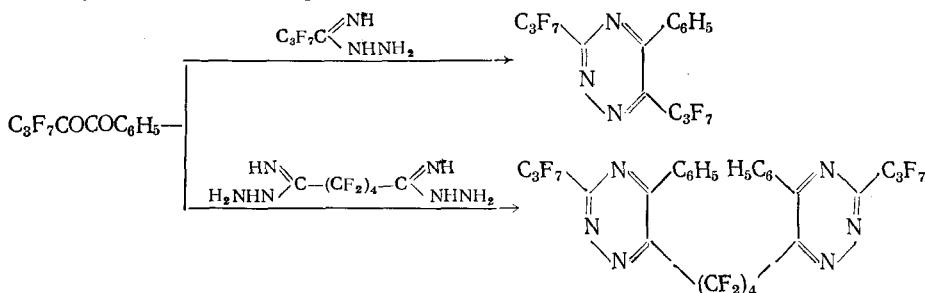
Этот синтез использован для получения полихиноксалинов взаимодействием *bis*- $\alpha$ -дикетонов с тетрааминобифенилом [57].



Необычно взаимодействует с ОФДА перфтор-2,5-диметилгександион-3,4. Так, в ацетонитриле при 0° образуется с выходом 85% аддукт 1 : 1, который при нагревании в спирте элиминирует 2-гидрогентафтпропан с образованием 2,3-диоксихиноксалина [26, 63]. Такое направление процесса согласуется и с реакционной способностью по отношению к первичным аминам [26]; его также можно объяснить высокой стабильностью уходящего перфторизопропильного аниона.

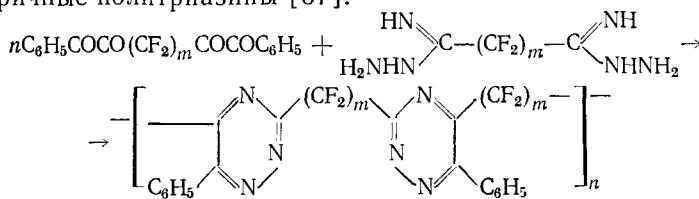


Описано взаимодействие фторсодержащих  $\alpha$ -дикетонов с имидоилгидразидами перфторкарбоновых кислот, которое приводит к несимметричным триазинам и *bis*-триазинам [10].

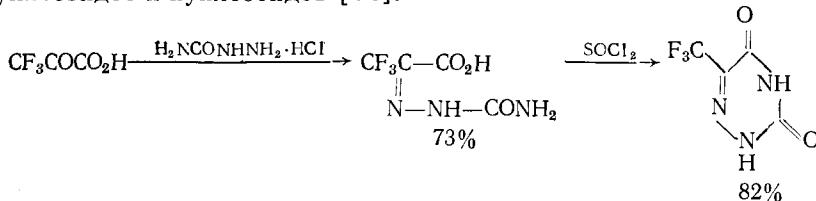


Если в реакцию вводят *bis*- $\alpha$ -дикетон и *bis*-имидоилгидразид перфторированной дикарбоновой кислоты, то образуются фторсодержащие

несимметричные политриазины [57].



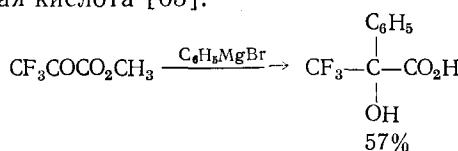
Взаимодействием трифторпировиноградной кислоты с солянокислым семикарбазидом в воде получен семикарбазон трифторпировиноградной кислоты, который при кипячении с тионилхлоридом превращается в 5-трифторметил-6-азаурацил [64]. Последний был использован для синтеза нуклеозидов и нуклеотидов [64].



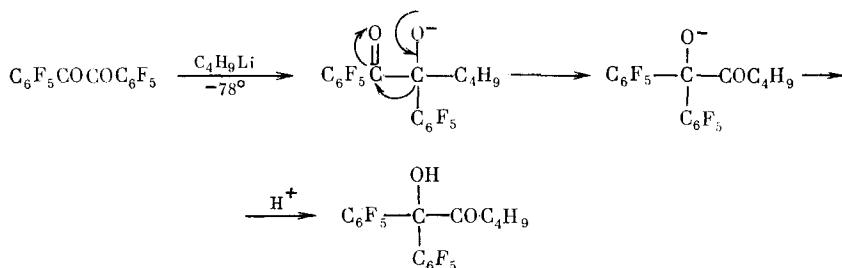
Из имеющихся в литературе данных о взаимодействии  $\alpha$ -ДКС с гидроксил- и аминосодержащими нуклеофилами следует, что введение фтора в молекулу  $\alpha$ -ДКС приводит к понижению электронной плотности на карбонильных атомах углерода, в результате чего они оказываются способными к образованию стабильных аддуктов по одной или по обеим карбонильным группам, что не характерно для не содержащих фтора  $\alpha$ -ДКС. Значительное влияние на реакционную способность  $\alpha$ -ДКС оказывает и строение фторированного заместителя. Так, введение перфторизопропильных группировок вызывает повышенную склонность перфтор-2,5-диметилгександиона-3,4 к галоформному распаду в присутствии оснований [36, 63].

в) Взаимодействие  $\alpha$ -ДКС с металлоорганическими соединениями

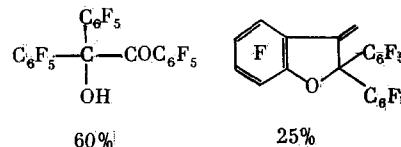
В результате действия фенилмагнийбромида на метиловый эфир трифторпировиноградной кислоты с последующей обработкой реакционной смеси серной кислотой и затем щелочью получена  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -трифторметилфенилуксусная кислота [65].



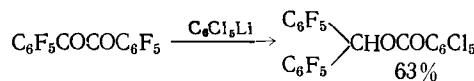
В реакции алкил- и ариллитиевых соединений с фторсодержащими ароматическими  $\alpha$ -дикетонами образуются аддукты, которые претерпевают быструю перегруппировку с миграцией пентафторменильного радикала [30]. Строение конечных продуктов реакции зависит от природы использованного литиевого производного. Так, при обработке декафтормензила бутиллитием, после кислотного гидролиза получен 1-окси-1,1-бис(пентафторменил)гексанон-2 [30].



При взаимодействии декафторбензила с пентафторфениллитием образуются перфтор-2-фенилбензоин и перфтор-2,2-дифенилбензофuran-3 (последний получается в результате внутримолекулярного нуклеофильного замещения орто-атома фтора) [30].



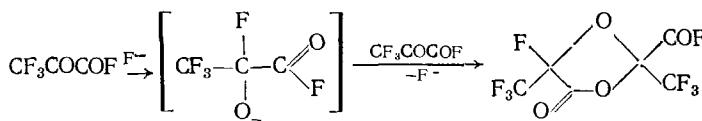
С пентахлорфениллитием образуется *бис*-пентафторфенилметилпентахлорбензоат [30].



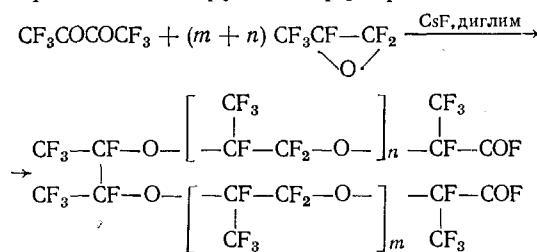
### г) Реакции с участием аниона фтора

Реакции с участием иона фтора имеют большое значение в химии фторированных карбонильных соединений [66, 67]. Однако до настоящего времени известно ограниченное число реакций с участием иона фтора в ряду фторсодержащих  $\alpha$ -ДКС.

Фторангидрид трифторпировиноградной кислоты димеризуется в присутствии фторид-иона [38, 41, 42, 61].

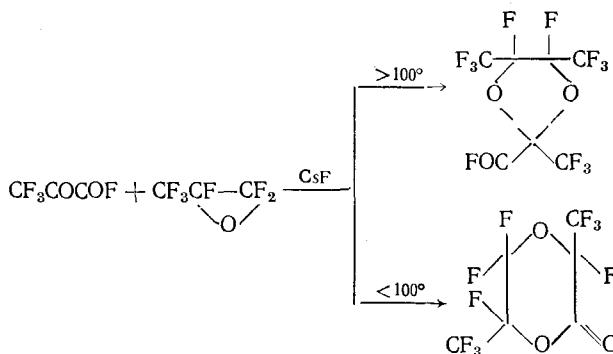


Перфтордиацетил в присутствии фторида цезия в диглиме образует с окисью гексафторпропилена олигомерные продукты, причем в реакции участвуют обе карбонильные группы перфтордиацетила [69].



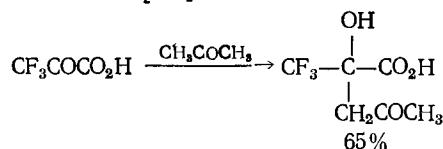
Фторангидриды этого олигомера затем были превращены во фторалкильные реакций с элементарным фтором [69].

Взаимодействие окиси гексафторпропилена с фторангидридом трифторпировиноградной кислоты и фтористым цезием в зависимости от температуры приводит к производным диоксолана или диоксана [38, 40, 43, 44].

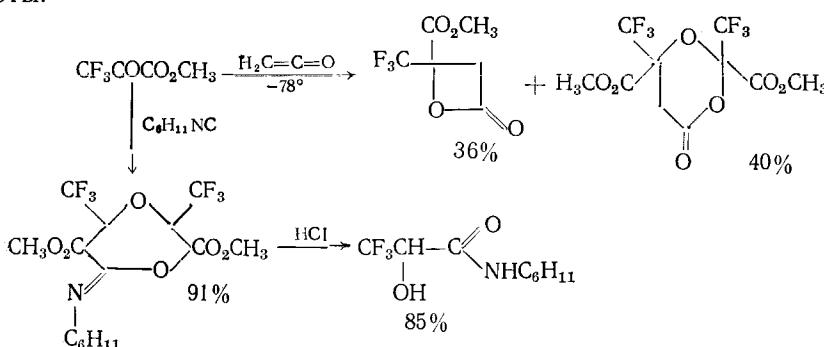


д) Прочие реакции  $\alpha$ -ДКС с участием карбонильной группы

Обнаружена конденсация трифторпироноградной кислоты с ацетоном в воде. В результате реакции образуется  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -трифторметил- $\gamma$ -кетовалериановая кислота [32].



При взаимодействии метилового эфира трифторпироноградной кислоты с кетеном получены  $\beta$ -трифторметил- $\beta$ -карбметокси- $\beta$ -пропиолактон и 2,4-бис(трифторметил)-2,4-бис(карбметокси)-1,3-диоксанон-6 [60]. В этой же работе [60] при обработке метилтрифторпирувата циклогексилизоцианидом выделен с хорошим выходом 5-циклогексилимино-2,4-бис(трифторметил)(2,4-бис(карбметокси)диоксолан, при кислотном гидролизе которого образуется циклогексиламид трифтормолочной кислоты.

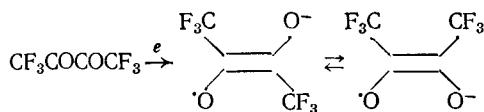


## 2. Окислительно-восстановительные реакции

Не содержащие фтора  $\alpha$ -ДКС способны к окислительно-восстановительным реакциям с участием карбонильных групп [70]. Для полифторированных  $\alpha$ -ДКС также известны окислительно-восстановительные реакции с участием карбонильных групп (электрохимическое восстановление [71, 72], взаимодействие с металлами и их солями [71, 75], с фосфорсодержащими реагентами [77–86].

### а) Восстановление $\alpha$ -ДКС

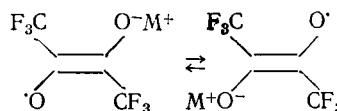
Гексафтордиацетил, как и диацетил, при электрохимическом восстановлении в ТГФ (катион  $\text{R}_4\text{N}^+$ ) превращается в анион-радикал семидиона, который существует в виде равновесной смеси *транс*- и *цис*-изомеров (как показано с помощью ЭПР) [71, 72]. Отношение *транс/цис* равно 170 в ТГФ и 120 в ДМСО [71, 72].



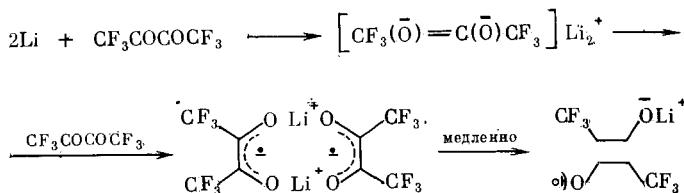
Для диацетила в ДМСО (катион  $\text{R}_4\text{N}^+$ ) соотношение *транс/цис* равно 35 [70]; таким образом, введение фтора приводит к сдвигу равновесия в сторону *транс*-изомера.

При взаимодействии со щелочными и щелочноземельными металлами в ДМСО и ТГФ гексафтордиацетил восстанавливается до анион-радикала [71], который образует несколько видов ионных пар с катионами металлов. Если противоионами являются  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Rb}^+$ , то преимущест-

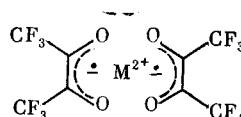
венно образуется *транс*-изомер (*транс/цис*=150, ДМСО,  $\text{Rb}^+$ ; *транс/цис*>200, ТГФ,  $\text{Cs}^+$ ).



Методом ЭПР установлена схема взаимодействия гексафтордиацетила с литием [71].



В этой же работе [71] показано образование ионных пар при восстановлении перфтордиацетила щелочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba) в ТГФ.

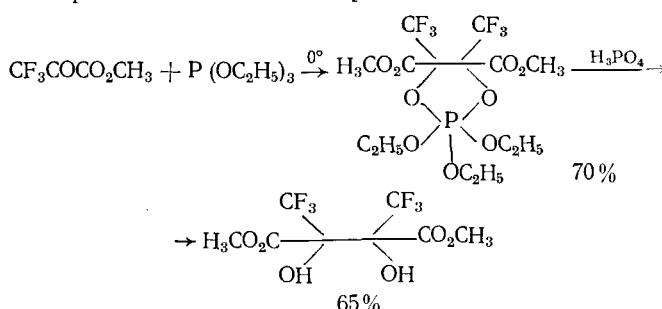


Гексафтордиацетил восстанавливается также при обработке иодидами щелочных металлов в растворителях (в ДМСО и гексаметилфосфортриамиде (ГМФА), в эфирных растворителях) до анион-радикала, образующего ионные пары с катионами щелочных металлов [72, 74]. В ДМСО и ГМФА анион-радикал существует преимущественно в *транс*-форме (*транс/цис*>100), причем соотношение изомеров не зависит от природы и концентрации противоиона. Восстановление быстро происходит в эфирных растворителях при использовании иодида лития в качестве восстановителя [72], причем образуются ионные пары состава 1:1. При действии иодида натрия требуется облучение ртутной лампой в кварцевой ячейке [72].



### б) Взаимодействие $\alpha$ -ДКС с фосфорсодержащими реагентами

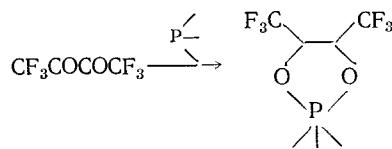
Продуктом реакции метилового эфира трифторпиривиноградной кислоты с триэтилфосфитом является аддукт 2:1 — циклический фосфоран, который при гидролизе дает пинакон [60].



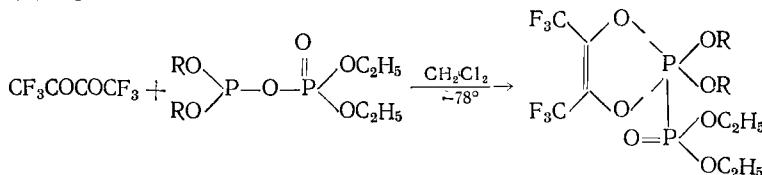
Интересно, что трифторпириват реагирует по одной карбонильной группе, подобно гексафторацетону, а не дикетону, в котором восстанавливаются обе карбонильных группы с образованием 1,3,2-диоксафосфоленов [76].

Много работ посвящено исследованию реакций гексафтордиацетила с производными трехвалентного фосфора различного строения. Этим пу-

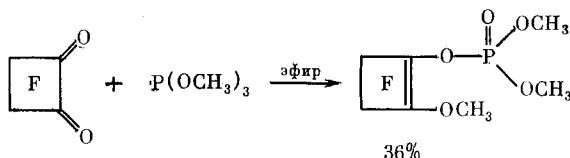
тем с хорошими выходами получен ряд циклических 1,3,2-диоксофосфоленов [77—86].



Так, например, синтезированы оксифосфораны из гексафтордиацетила и смешанных ангидридов фосфорной и фосфористой кислот, которые являются моделями гипотетических промежуточных производных при присоединении нуклеофилов к атому фосфора таких пирофосфатов, как АТФ и АДФ [86].

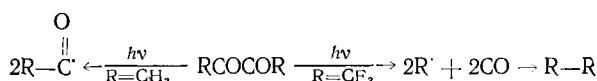


В реакциях с производными трехвалентного фосфора фторсодержащие алифатические  $\alpha$ -дикетоны ведут себя в основном аналогично не содержащим фтора  $\alpha$ -дикетонам [87]. Интересно, что перфторцикlobутан-1,2-дион с trimетилфосфитом дает диметил-2-метокси-3,3,4,4-тетрафторцикlobутен-1-илфосфат [88].

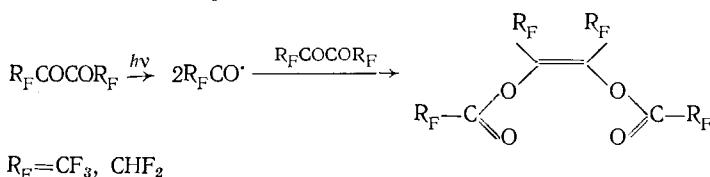


### 3. Радикальные реакции

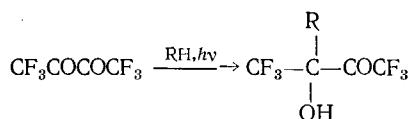
При облучении гексафтордиацетила в паровой фазе ультрафиолетовым излучением он распадается на трифторметильные радикалы и окись углерода [89, 90]. Облучение диацетила при комнатной температуре приводит к образованию в первичном фотохимическом акте двух ацильных радикалов, которые затем претерпевают ряд превращений [91].



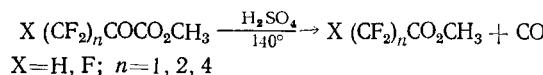
Исследование фотолиза гексафтордиацетила и тетрафтордиацетила в жидкой фазе показало, что возникающие на первой стадии трифторацетильные радикалы могут взаимодействовать с исходными дикетонами, образуя диацетильные производные ендиолов [4].



При действии ультрафиолетового излучения на гексафтордиацетил в присутствии углеводородов образуются кетоспирты и небольшое количество  $\text{CO}$  [90].



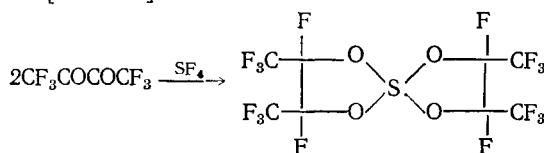
Нагревание метиловых эфиров полифторированных  $\alpha$ -кетокислот выше 140° в присутствии серной кислоты вызывает декарбонилирование их до сложных эфиров фторкарбоновых кислот [51].



Необходимо отметить, что имеющихся в литературе данных недостаточно для того, чтобы сделать выводы о направлении первичных фотохимических процессов при фотолизе фторсодержащих  $\alpha$ -ДКС.

#### 4. Взаимодействие с четырехфтористой серой

Обнаружено необычное образование спиросульфурана (с количественным выходом) при взаимодействии гексафтордиацетила с четырехфтористой серой (соотношение реагентов 2 : 1) [92]. Полученное соединение представляет собой стабильное кристаллическое вещество, структура которого определена методами ЯМР  $^{19}F$ ,  $^{13}C$  и рентгеноструктурного анализа [92]. Интересно, что в реакционной массе не обнаружено продуктов фторирования карбонильных групп гексафтордиацетила, тогда как в ряду углеводородных  $\alpha$ -ДКС такие соединения образуются с высокими выходами [93—96].



#### IV. ПРИМЕНЕНИЕ

Перфтордиацетил рекомендуется применять как антибактериальное и фунгицидное средство, а также для придания текстильным изделиям из хлопка водо- и грязеотталкивающих свойств [13]. Запатентовано применение перфтордиацетила в качестве фотоинициатора в радикальной полимеризации, а также для обработки тканей [16].

Фторангидрид трифторировиноградной кислоты и его циклический димер применяются как почвенные фумиганты и инсектициды, выделяющие фтористый водород при контакте с водой [39, 41].

Амид трифторировиноградной кислоты может быть использован в качестве диспергирующего агента, он обладает поверхностно-активными свойствами [41].

Фторангидрид трифторировиноградной кислоты служит исходным веществом для синтеза перфторированных циклических диоксанов и диоксоланов, являющихся химически инертными и термически стабильными растворителями [41]. Это соединение служит исходным сырьем для получения мономеров и затем полимеров, применяемых как адгезивные пленки и пленки с необратимой газопроницаемостью [45]. Последние могут быть использованы для разделения различных газов.

На основе 1,1,1-трифторбутациона-2,3 и трифторметилглюксаля получены глиоксими, являющиеся реагентами на никель(II) [8].

Исходя из фторсодержащих бис- $\alpha$ -дикетонов с фторалифатической цепью между  $\alpha$ -дикарбонильными группировками авторы работы [57] получили полимеры с хинокалиновыми и триазиновыми ядрами в цепи. Фторзамещенные бензилы служат исходным сырьем для получения анестетиков и антигистаминных препаратов [97].

Анализ современного состояния исследований в области химии, свойств и применения фторсодержащих  $\alpha$ -дикарбонильных соединений ( $\alpha$ -дикетонов,  $\alpha$ -кетоальдегидов,  $\alpha$ -кетокислот и их производных) позволяет заключить, что в последние годы разработаны методы их получения и обнаружены важные в практическом отношении свойства. Однако до настоящего времени многие вопросы химии  $\alpha$ -дикарбонильных соединений остаются практически не исследованными. Так, почти отсут-

ствуют данные по реакциям с электрофильными реагентами, мало работ по радикальным процессам и физико-химическим свойствам веществ в этом ряду; такие исследования дали бы дополнительную информацию о влиянии атомов фтора на реакционную способность органических соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Куняинц И. Л., Ли Чжи-юань, Шокина В. В. Успехи химии, 1963, т. 32, с. 1052.
2. Таррант П., Стамп Е. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1970, т. 15, с. 34.
3. Филатов А. С., Энглин М. А. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, с. 533.
4. Филатов А. С., Энглин М. А. Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 2316.
5. Drysdale J., Cofman D. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 5111.
6. Drysdale J. Пат. США 3240811 (1966); РЖХим, 1968, 117141.
7. Beckert W. F., Lowe J. U. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 1215.
8. Belcher R., Sikes A., Tatlow J. C. J. Chem. Soc., 1957, p. 2393.
9. Kissinger K. W., McQuistion W. E., Schwartz M., Goodman L. Tetrahedron, 1963, v. 19, p. 131.
10. Hergenrother P. M., Hudlicky M. J. Fluorine Chem., 1978, v. 12, p. 439.
11. Amplett J. C., Whittle E. Trans. Faraday Soc. I, 1967, v. 63, p. 80.
12. McIntosh J., Porter G. B. Ibid., 1968, v. 64, p. 119.
13. Moore L. O., Clark J. W. Пат. США 3055913 (1962); С. А., 1963, v. 58, 1347.
14. Moore L. O., Clark J. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 2472.
15. Moore L. O. Ibid., 1970, v. 35, p. 3999.
16. Krespan C. G. Пат. США 4005104 (1977); РЖХим., 1977, 22Н75.
17. Krespan C. G., Smart B. E., Howard E. G. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1214.
18. England D. C. Ibid., 1961, v. 83, p. 2205.
19. Lustig M., Ruff J. K. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 287.
20. Earl B. L., Hill B. K., Shreeve J. M. Ibid., 1966, v. 5, p. 2184.
21. Кротович М. Н., Курькин М. А., Студнев Ю. Н., Герман Л. С., Фокин А. В. Синтез, свойства и применение фторсодержащих кетонов и дикетонов. Тезисы симпозиума. Свердловск, 1979, с. 29.—Курькин М. А., Герман Л. С., Студнев Ю. Н., Фокин А. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1679.
22. Филякова Т. И., Запевалов А. Я., Коленко И. П., Герман Л. С. Там же, 1980, с. 1186.
23. Филякова Т. И., Запевалов А. Я., Коленко И. П., Полящук В. Р., Лурье Э. П., Герман Л. С. Там же, 1979, с. 1878.
24. Коленко И. П., Филякова Т. И., Запевалов А. Я., Лурье Э. П. Там же, 1979, с. 2509.
25. Smith R. D., Fawcett F. S., Cofman D. D. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 4285.
26. Shin-Ya S., Ishikawa N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 329.
27. Баргамова М. Д., Мирзабекянц Н. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 830.
28. Banks R. E., Hasreldin R. N., Myerscough T. M. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 1951.
29. Banks R. E., Parker A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1973, p. 5.
30. Chambers R. D., Clark M., Spring D. J. Ibid., 1972, p. 2464.
31. Власов В. М., Гребенщикова Г. Ф., Львова А. Я., Якобсон Г. Г. В кн.: Синтезы фторорганических соединений. Под ред. Куняинца И. Л., Якобсона Г. Г. М.: Химия, 1973, с. 165.
32. Куняинц И. Л., Шокина В. В., Тюленева В. В. Докл. АН СССР, 1966, т. 169, с. 594.
33. Sianesi D., Pasetti A., Tarli F. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 2312.
34. Салоутин В. И., Питерских И. А., Пашкевич К. И., Кодесс М. И., Постовский И. Я. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 2403.
35. Куняинц И. Л., Шокина В. В., Тюленева В. В. Там же, 1968, с. 415.
36. Banks R. E., Moore G. J. J. Chem. Soc., C, 1966, p. 2304.
37. Pasetti A., Tarli F., Sianesi D. Gazz. Chim. Ital., 1969, v. 98, p. 290.
38. Selman S. Пат. США 3321517 (1967); С. А., 1967, v. 67, 63841.
39. Selman S. Пат. США 2404162 (1968); РЖХим., 1969 23Н583; С. А., 1969, v. 70, 28928.
40. Selman S. Пат. США 3475456 (1969); С. А., 1970, v. 72, 2167.
41. Selman S. Пат. США 3467702 (1969); С. А., 1969, v. 71, 123589.
42. Selman S. Англ. пат. 1051647 (1966); РЖХим., 1967, 17Н181.
43. Selman S. Англ. пат. 1051648 (1966); РЖХим., 1967, 17Н182.
44. Selman S. Англ. пат. 1051649 (1966); РЖХим., 1967, 17Н183.
45. Selman S., Squire E. N. Пат. США 3308107 (1967); РЖХим., 1968, 14С131.
46. Куняинц И. Л., Шокина В. В., Мысов Е. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 2725.
47. Куняинц И. Л., Фокин А. В., Косырев Ю. М. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 2611.
48. Куняинц И. Л., Шокина В. В., Галахов И. В. Химия гетероциклических соединений, 1966, с. 873.
49. Sianesi D., Pasetti A., Tarli F. Пат. Франции 1485419 (1967); С. А., 1968, v. 68, 104563.
50. Pasetti A., Tarli F., Sianesi D. Gazz. Chim. Ital., 1968, v. 98, p. 277.
51. Салоутин В. И., Питерских И. А., Пашкевич К. И., Постовский И. Я., Кодесс М. И. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1980, с. 439.
52. Lothar H. Z. Chem., 1968, B. 8, S. 257.
53. Салоутин В. И., Пашкевич К. И., Питерских И. А., Рудая М. Н., Постовский И. Я. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 2625.
54. Абрамович М. А. Гинзбург И. М., Иоффе Д. В. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 2263.

55. Кнунянц И. Л., Чебурков Ю. А., Аронов Ю. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, с. 1038.
56. Чебурков Ю. А., Платошкин А. М., Розов Л. А., Кнунянц И. Л. Там же, 1970, с. 2272.
57. Hergenrother P. M. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1978, v. 19, p. 40.
58. Пашкевич К. И., Солоутин В. И., Фомин А. Н., Кодесс М. И., Постовский И. Я. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 1140.
59. Брандлин Г. П., Мак-Би Ю. Т. В сб.: Успехи химии фтора, т. III—IV. Л.: Химия, 1970, с. 231.
60. Кнунянц И. Л., Гамбарян Н. П., Тюленева В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 2662.
61. Selman S., Squire E. Пат. США № 3480603 (1969), РЖХим., 1970, 24C213.
62. Пратт И. В кн.: Гетероциклические соединения, т. 6, М.: ИЛ, 1960, с. 373.
63. Ishikawa N., Shin-Ya S. Chern. Letters, 1976, p. 673.
64. Dipple A., Heidolberger C. J. Med. Chem., 1966, v. 9, p. 715.
65. Hub L., Mosher H. S. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 3691.
66. Кнунянц И. Л., Полищук В. Р. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1139.
67. Hudlicky M. Chemistry of Organic Fluorine Compounds. New York: J. Wiley and Sons, 1976, Clark J. H. Chem. Rev., 1980, v. 80, p. 429.
68. Шеннард У., Шартс К. Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972.
69. Holasz S. P., Kluge F. Пат. ФРГ 2451493 (1976); Пат. Великобритании 1484823 (1976); С. А., 1976, v. 85, 63699.
70. Russel G. A., Stephens R. D. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 1320.
71. Russel G. A., Gerlock J. L. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 4088.
72. Russel G. A., Gerlock J. L. Ibid., 1974, v. 96, p. 5888.
73. Kaiser E. M. J. Organomet. Chem., 1975, v. 103, p. 1.
74. Russel G. A., Wallraff G., Gerlock J. L. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 1161.
75. Russel G. A., Gerlock J. L. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 5209.
76. Гамбарян Н. П., Чебурков Ю. А., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, с. 1526.
77. Ramirez F., Kugler H. J. Phosphorus, 1972, v. 2, p. 203.
78. Dickstein J., Trippet S. Tetrahedron Letters, 1973, p. 2203.
79. Ramirez F., Ugi J. Bull. Soc. chim. France, 1974, p. 453.
80. Campbell B. S., De Ath J., Denney D. B., Denney D. Z., Kipnis J. S., Min T. B. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 2924.
81. Ramirez F., Prasad V. A. V., Marecek J. Ibid., 1974, v. 96, p. 7269.
82. Narayanan P., Berman H. M., Ramirez F., Marecek J. F., Chaw Y. F., Prasad V. A. V. Ibid., 1977, v. 99, p. 3336.
83. Bone S. A., Trippet S., Wittle P. I. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, p. 80.
84. Bone S. A., Trippet S., Wittle P. S. Ibid., 1977, p. 437.
85. Eikmeier H.-B., Hodges K. S., Stelzer O., Schmitzler R. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 2077.
86. Ramirez F., Chen Y. F., Marecek J. F., Ugi J. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 2429.
87. Коновалов И. В., Пудовик А. Н. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 799.
88. Wiley D. W., Simmons H. E. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 1876.
89. Basco N., Hathorn F. Chem. Phys. Letters, 1971, v. 8, p. 291.
90. Whittmore J. M., Szwarc M. J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 2492.
91. The Chemistry of Carbonyl Group. Ed. Patai S. London: Interscience Publishers, 1966, p. 871.
92. Hodges G., Schomburg D., Weiss J.-W., Schmitzler R. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 6096.
93. Christy M. E., Colton C. D., Mackay M. J. Med. Chem., 1977, v. 20, p. 421.
94. Hasek W. R., Smith W. C., Engelhardt V. A. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 543.
95. Хардин А. П., Горбунов Б. Н., Протопопов П. А. В кн.: Химия четырехфтористой серы. Саратов: Изд. Саратовского университета, 1973, с. 65.
96. Бурмаков А. И., Степанов И. В., Куншенко Б. В., Седова Л. Н., Алексеева Л. А., Ягупольский Л. М. Ж. орг. химии, 1982, т. 18, с. 1435.
97. Lalari J., Hatifi M. J. Med. Chem., 1971, v. 14, p. 1138.

Институт химии  
Уральского научного центра  
Академии наук СССР,  
Свердловск