

УДК 546.162

## ФТОРИДЫ ГАЛОГЕНОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Богуславская Л. С.

Рассмотрены реакции фторидов галогенов с органическими соединениями и обсуждены возможности использования их как селективных фторирующих агентов для синтеза моно- и полифторорганических соединений. Сопоставлена реакционная способность монофторидов галогенов с реакционной способностью их стехиометрических эквивалентов. Обсуждены механизмы реакций фторидов галогенов и их неорганических комплексов.

Библиография — 160 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2024
II. Синтез и свойства фторидов галогенов	2025
III. Реакции монофторидов брома и иода	2027
IV. Реакции монофторида хлора	2033
V. Фторирование полифторидами галогенов и их неорганическими комплексами.	2055

## I. ВВЕДЕНИЕ

Необычайная практическая ценность фторорганических соединений для современной техники, медицины и сельского хозяйства побуждает химиков искать все новые и новые селективные методы введения фтора в органическую молекулу. Стремление «приручить» молекулярный фтор, связать его в более мягкий фторирующий агент многие годы владеет умами химиков-фтороргаников. С этой точки зрения фториды галогенов уже давно привлекли внимание исследователей [1]. До самого последнего времени эти реагенты, несмотря на хорошо разработанные технические методы получения и коммерческую доступность некоторых из них, практически не использовались в органическом синтезе [1–5]. Сложилось мнение, что фториды галогенов почти так же агрессивны, как молекулярный фтор [4], и поэтому их применение будет ограничено реакциями с полифторированными соединениями. Трудно было ожидать, что при такой агрессивности фториды галогенов найдут применение для контролируемого фторирования полигидросоединений. В реакциях с неопредельными полигидросоединениями были изучены лишь стехиометрические эквиваленты монофторидов галогенов — «*Half in situ*», полученные главным образом из N-галогенамидов в среде безводного фтористого водорода [4, 6].

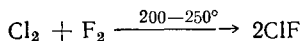
Тем не менее за последние годы выявились препаративные возможности фторидов галогенов и накоплен экспериментальный материал, позволяющий рассматривать некоторые галогенфториды, и в особенности монофторид хлора, в качестве перспективных агентов селективного фторирования.

Монофторид хлора представляет особый интерес и с той точки зрения, что этот реагент может быть получен и использован в синтезе двояким образом: газообразный ClF можно получать из элементов и вводить в реакцию с субстратом как в неполярной так и в полярной среде; «стехиометрические эквиваленты ClF», полученные из N-хлораминов (или N-хлораминов) в среде HF, всегда реагируют в полярной среде. Сопоставление результатов этих реакций позволяет делать обоснованные выводы о механизме фторирования под действием фторидов галогенов.

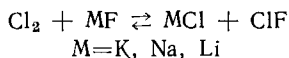
В предлагаемой статье рассмотрены синтетические аспекты реакций фторирования фторидами галогенов и дан критический обзор работ по механизмам этих и родственных им реакций.

## II. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТОРИДОВ ГАЛОГЕНОВ

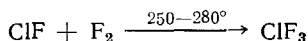
Фториды галогенов получены и широко исследованы химиками-неорганиками, поскольку они нашли в свое время применение в атомной промышленности для синтеза фторидов урана и других металлов, а также как мощные окислители в ракетной технике [2, 3, 5]. Практически все фториды галогенов синтезированы непосредственно из элементов. Газообразный монофторид хлора получают, пропуская стехиометрические количества хлора и фтора через нагретые медные или никелевые трубки [7—10].



Конструкция и материалы аппаратуры, условия синтеза и кинетические особенности процесса подробно описаны в монографии [2] и в недавних работах [8, 10]. В лаборатории монофторид хлора можно получить также смешением теоретически требуемых количеств трифторида хлора и хлора при 350° [11], либо пропусканием хлора в расплав фторидов щелочных металлов при 800—1000° [12].

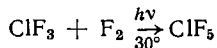
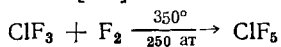


Запатентован способ получения ClF пропусканием хлора в раствор SbF<sub>5</sub> в безводном HF при 35° [13]. Трифторид хлора — низкокипящая жидкость; он является промышленным продуктом. Способы получения и аппаратура подробно описаны [1, 2]. Обычно ClF<sub>3</sub> синтезируют из монофторида хлора и фтора либо непосредственно из хлора и фтора.

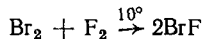


Трифторид хлора конденсируют, очищают ректификацией и хранят в баллонах.

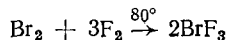
Пентафторид хлора (низкокипящая жидкость, при обычной температуре — газ) труднодоступен. Его можно получить из трифторида хлора и фтора при нагревании под высоким давлением [14] либо в кварцевой аппаратуре при УФ-облучении [15].



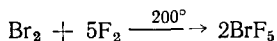
Монофторид брома — низкокипящая неустойчивая жидкость — получен из элементов при температуре +10° и очищен путем последовательной конденсации примесей [16, 17]. Обычно BrF загрязнен бромом и полифторидами брома из-за склонности к диспропорционированию [18, 19].



Трифторид брома — устойчивая жидкость — производится в промышленности путем пропускания очищенного фтора в жидкий бром в медной аппаратуре с последующей перегонкой полученного продукта в вакууме. Конструкция аппаратуры и техника синтеза подробно описаны [1, 2].



Пентафторид брома — вполне устойчивый продукт; он производится в промышленности непосредственно из брома и фтора [1, 2].



Из фторидов иода достаточно устойчивы только IF<sub>5</sub> и IF<sub>7</sub>. Способы их синтеза из элементов подробно описаны [1—3]. Пентафторид иода мож-

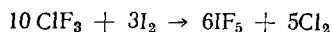
Физические свойства галогенов и фторидов галогенов [2, 5, 20, 21]

Соединение	Т. кип., °C	Т. пл., °C	Дипольный момент, д	Межатомные расстояния, Å	Е <sub>д</sub> , ккал/моль
F <sub>2</sub>	-188	-219	—	1,418	38
Cl <sub>2</sub>	-35	-101	—	1,988	58
ClF	-100	-155	0,89	1,63	61
ClF <sub>3</sub> *	+12	-76	0,65	1,598; 1,698	25
ClF <sub>5</sub> **	-13	-93	—	—	—
Br <sub>2</sub>	+59	-7	—	2,284	46
BrF	+20	-33	1,29	—	60
BrF <sub>3</sub> *	+126	+9	1,19	1,72; 1,81	—
BrF <sub>5</sub> **	+41	-30	1,51	1,68; 1,78	—
I <sub>2</sub>	+184	+113	—	2,666	36
IF	+1 (разл.)	—	—	—	58
IF <sub>3</sub> *	-35 (разл.)	—	—	—	—
IF <sub>5</sub> **	+100	+9	2,18	—	66
IF <sub>7</sub>	+5 (сублимируется)	+6	—	—	29

\* Плоское Т-образное строение.

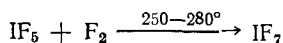
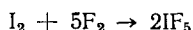
\*\* Тетрагональная пирамида.

но получить также из трифторида хлора и иода, взаимодействие которых происходит с воспламенением по уравнению [2]:

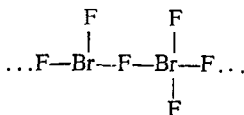


Пентафторид иода — бесцветная жидкость, которую можно хранить в кварцевой или стальной посуде.

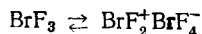
Гептафторид иода — бесцветный газ — получен из элементов в платиновой аппаратуре при высоких температурах [2]. Вначале образуется пentaфтористый иод, который затем в более жестких условиях поглощает фтор, превращаясь в IF<sub>7</sub>.



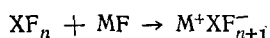
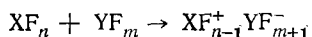
В табл. 1 приведены физические свойства фторидов галогенов и для сравнения — свойства молекулярных галогенов. Фториды галогенов — полярные соединения, их дипольные моменты имеют существенные значения. У монофторидов хлора и брома сравнительно высокие энергии диссоциации  $E_d$  (~60 ккал/моль). Отсюда понятна склонность этих интергалогенных соединений к гетеролизу, а не к гомолизу. У полифторидов галогенов (ClF<sub>3</sub>, IF<sub>7</sub>) энергии диссоциации даже ниже, чем у молекулярного фтора, и, следовательно, можно ожидать их легкого распада на свободные радикалы. Обращает на себя внимание то, что точки кипения фторидов галогенов существенно выше, чем можно было ожидать по их молекулярной массе. Низкая летучесть объясняется способностью этих соединений ассоциироваться с образованием фторных мостиков [18, 19, 22].



Важным свойством фторидов галогенов является их амфотерность. Так, трифторид брома способен к самоионизации [23]:



Фториды галогенов реагируют с кислотами и основаниями Льюиса, образуя комплексные фторсодержащие катионы и анионы [2, 23, 24].



Соединения такого типа интересны тем, что могут быть использованы как фторирующие агенты, часто более удобные в обращении, чем сами фториды галогенов.

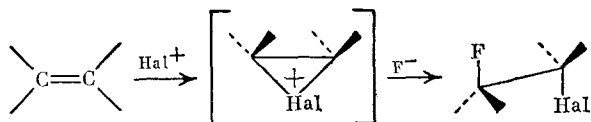
### III. РЕАКЦИИ МОНОФТОРИДОВ БРОМА И ИОДА

Монофториды брома и иода — неустойчивые соединения, поэтому как таковые эти реагенты мало исследованы в органическом синтезе, однако реакции их стехиометрических эквивалентов «BrF» и «IF» исследованы достаточно широко.

#### 1. Реакции стехиометрических эквивалентов «BrF» и «IF»

Системы N-бром- или N-иодзамещенный амид — безводный фтористый водород [4, 6], реже молекулярные галогены Br<sub>2</sub> или I<sub>2</sub> в безводном фтористом водороде [25—27], а также Br<sub>2</sub>—AgF [28, 29] — представляют собой стехиометрические эквиваленты BrF и IF. Как будет показано ниже, это вовсе не означает, что монофториды брома и иода действительно образуются в таких системах. N-Галогензамещенные амиды или молекулярные галогены являются источниками электрофильного галогена, а HF или AgF поставляют нуклеофил — анион фтора.

По существу единственное применение этих систем — присоединение элементов BrF и IF по кратной связи. Как правило, галогенфторирование протекает в мягких условиях — при температуре от —80° до комнатной [4, 30]. Электронодонорные заместители при кратной связи ускоряют, а электроноакцепторные замедляют реакцию [31]. Галогенфторирование подобными системами — типичная реакция электрофильного присоединения:



Известно множество препаративных модификаций галогенфторирования в зависимости от типа непредельного соединения и источника электрофильного галогена. Используются кислородсодержащие растворители — эфир, тетрагидрофуран [4, 30], HF — пиридин (70 : 30) [25, 26, 32], либо безводный HF без растворителя [31]. Применение кислородсодержащих растворителей не всегда желательно, так как они могут участвовать в реакции присоединения как нуклеофилы [33, 34]. Галогенфторирование в среде фтористый водород — пиридин дает хорошие выходы в случае фенилзамещенных олефинов [25, 26, 32, 35, 36]. При этом электрофильное галогенирование ароматического кольца не происходит. Влияние заместителей при кратной связи на региоспецифичность и стереохимию бромфторирования хорошо изучено (табл. 2). В целом наблюдается ожидаемая для электрофильного механизма реакции ориентация присоединения электрофила и нуклеофила. Поскольку в реакцию бромфторирования удастся вовлечь непредельные соединения с электронодефицитными кратными связями, которые обычно реагируют с галогенами по свободнорадикальному механизму, интересно сопоставить конкурирующее влияние заместителей на ориентацию присоединения и стереохимические особенности бромфторирования.

ТАБЛИЦА 2

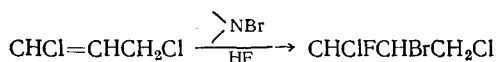
Региоспецифичность и стереохимия бромфторирования замещенных олефинов  
N-бромамидами в среде безводного фтористого водорода

№ п/п	Исходный олефин	Региоспецифичность, %		Стереоспецифичность*, %	Ссылки
		$\begin{array}{c} \diagup \text{C}^1 - \text{C}^2 \diagdown \\   \quad   \\ \text{Br} \quad \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \text{C}^1 - \text{C}^2 \diagdown \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{Br} \end{array}$		
1	$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2\text{Cl}_2$	100	0	—	[37]
2	$\text{Z-CHCl}=\text{CHCl}$	—	—	100	[37]
3	$\text{E-CHCl}=\text{CHCl}$	—	—	85	[37]
4	$\text{CH}_2=\text{C}^2\text{HCH}_2\text{Cl}$	40	60	—	[38]
5	$\text{Z-C}^1\text{HCl}=\text{C}^2\text{HCH}_2\text{Cl}$	0	100	100**	[39]
6	$\text{E-C}^1\text{HCl}=\text{C}^2\text{HCH}_2\text{Cl}$	0	100	100	[39]
7	$\text{Z-C}^1\text{HCl}=\text{C}^2(\text{Me})\text{CH}_2\text{Cl}$	100	0	100	[27]
8	$\text{E-C}^1\text{HCl}=\text{C}^2(\text{Me})\text{CH}_2\text{Cl}$	100	0	100	[27]
9	$\text{Z-C}^1\text{HCl}=\text{C}^2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	100	0	100	[27]
10	$\text{E-C}^1\text{HCl}=\text{C}^2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	100	0	60	[27]
11	$\text{Z-C}^1\text{HCl}=\text{C}^2\text{FCH}_2\text{Cl}$	100	0	—	[27]
12	$\text{E-C}^1\text{HCl}=\text{C}^2\text{FCH}_2\text{Cl}$	100	0	—	[27]
13	$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2\text{HCOOMe}$	—	>90	—	[33]
14	$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2(\text{Me})\text{COOMe}$	100	—	—	[40]
15	$\text{E-C}^1\text{HCl}=\text{C}^2(\text{Me})\text{COMe}$	0	100	100	[31,41]
16	$\text{Z-C}^1\text{HCl}=\text{C}^2\text{ClCOOMe}$	30	70	100	[31,41]
17	$\text{Z-C}^1\text{HCl}=\text{C}^2\text{FCOOMe}$	22	78	100	[31,41]
18	$\text{Z-CH}_3\text{C}^1\text{Cl}=\text{C}^2\text{HCOOEt}$	0	100	65	[41]
19	$\text{E-CH}_3\text{C}^1\text{Cl}=\text{C}^2\text{HCOOEt}$	0	100	70	[41]
20	$\text{Z-CH}(\text{COOMe})=\text{CHCOOMe}$	—	—	100	[33]
21	$\text{E-CH}(\text{COOMe})=\text{CHCOOMe}$	—	—	100	[33]
22	$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2\text{HPh}$	100	0	—	[35]
23	$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2\text{Ph}_2$	100	0	—	[35]
24	$\text{C}^1\text{HF}=\text{C}^2\text{Ph}_2$	100	0	—	[35]
25	$\text{C}^1\text{HCl}=\text{C}^2\text{Ph}_2$	100	0	—	[35]
26	$\text{C}^1\text{HBr}=\text{C}^2\text{Ph}_2$	100	0	—	[35]
27	$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2(\text{Me})\text{Ph}$	100	0	—	[35]
28	$\text{C}^1\text{H}(\text{CH}_3)=\text{C}^2\text{Ph}_2$	100	0	—	[35]
29	$\text{Z-C}^1\text{HBr}=\text{C}^2\text{HPh}$	100	0	—	[35]
30	$\text{E-C}^1\text{HBr}=\text{C}^2\text{HPh}$	100	0	—	[35]
31	$\text{Z-C}^1\text{H}(\text{Me})=\text{C}^2\text{HPh}$	100	0	65**	[35]
32	$\text{E-C}^1\text{H}(\text{Me})=\text{C}^2\text{HPh}$	100	0	100	[35]
33	$\text{Z-CHPh}=\text{CHPh}$	—	—	70**	[35]
34	$\text{E-CHPh}=\text{CHPh}$	—	—	100	[35]
35	$\text{Z-(Me)}_3\text{CC}^1\text{H}=\text{C}^2\text{HPh}$	100	0	0**	[35]
36	$\text{E-(Me)}_3\text{CC}^1\text{H}=\text{C}^2\text{HPh}$	100	0	100	[35]
37	$\text{Z-C}^1\text{H}(\text{COOEt})=\text{C}^2\text{HPh}$	100	—	100	[32]
38	$\text{E-C}^1\text{H}(\text{COOEt})=\text{C}^2\text{HPh}$	100	—	100	[32]
39	$\text{Z-C}^1\text{F}(\text{COOEt})=\text{C}^2\text{HPh}$	100	—	100	[32]
40	$\text{E-C}^1\text{F}(\text{COOEt})=\text{C}^2\text{HPh}$	100	—	100	[32]
41	$\text{Z-C}^1\text{Cl}(\text{COOEt})=\text{C}^2\text{HPh}$	100	—	100	[32]
42	$\text{E-C}^1\text{Cl}(\text{COOEt})=\text{C}^2\text{HPh}$	100	—	100	[32]
43	$\text{Z-C}^1\text{H}(\text{COOEt})=\text{C}^2\text{ClPh}$	100	—	50	[32]
44	$\text{E-C}^1\text{H}(\text{COOEt})=\text{C}^2\text{ClPh}$	100	—	50	[32]

\* Содержание анти-аддукта.

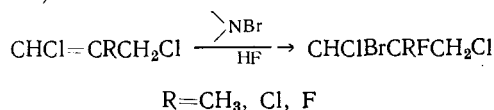
\*\* В процессе синтеза Z-изомер частично превращается в E-изомер.

Бромфторирование 1,3-дихлорпроп-1-енов (табл. 2, № 5, 6) происходит региоспецифично таким образом, что электрофильный бром направляется к центральному, а нуклеофильный F<sup>-</sup> — к концевому атому углерода.



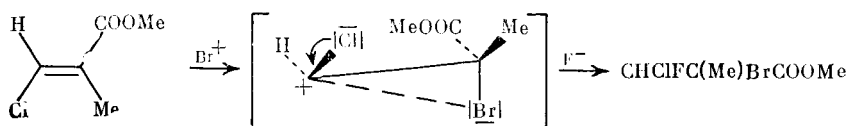
Атом хлора при кратной связи как *p*-донор полностью контролирует направление присоединения. Введение в положение два 1,3-дихлорпропена заместителей, делокализующих положительный заряд карбокатиона, полностью меняет ориентацию присоединения — электрофил направляется к концевому, а нуклеофил — к центральному атому углерода.

да (табл. 2, № 7—12).

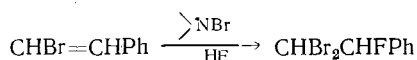


В совокупности заместители  $\text{CH}_2\text{Cl}$  и  $\text{CH}_3$ , F или Cl оказывают более сильное ориентирующее действие, чем атом хлора.

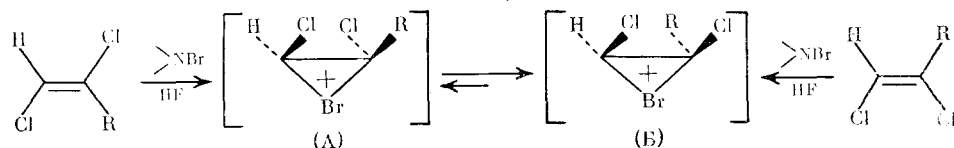
Аналогичный эффект наблюдается при бромфторировании акрилатов. Метилакрилат практически нацело бромруется против правила Марковникова (табл. 2, № 13), а метилметакрилат — по правилу Марковникова (табл. 2, № 14). *p*-Донорные заместители оказывают существенно большее стабилизирующее влияние на промежуточный карбкатион, чем  $\text{CH}_3$ -группа. Это хорошо видно на примере бромфторирования метиловых эфиров  $\alpha$ -R- $\beta$ -Cl-акриловых кислот (табл. 2, № 15—17).



В случае метилового эфира *E*- $\alpha$ -метил- $\beta$ -хлоракриловой кислоты (табл. 2, № 15) заместитель Cl полностью контролирует направление присоединения — реакция региоспецифична. В случае метиловых эфиров  $\alpha$ , $\beta$ -дигалогенакриловых кислот бромфторирование кратной связи нерегиоспецифично (табл. 2, № 16, 17).  $\pi$ -Донор — фенил — существенно более эффективный ориентант, чем *p*-донор — галоген (табл. 2, № 29, 30): фенильная группа контролирует присоединение BrF к 1-бром-2-фенилэтилену.



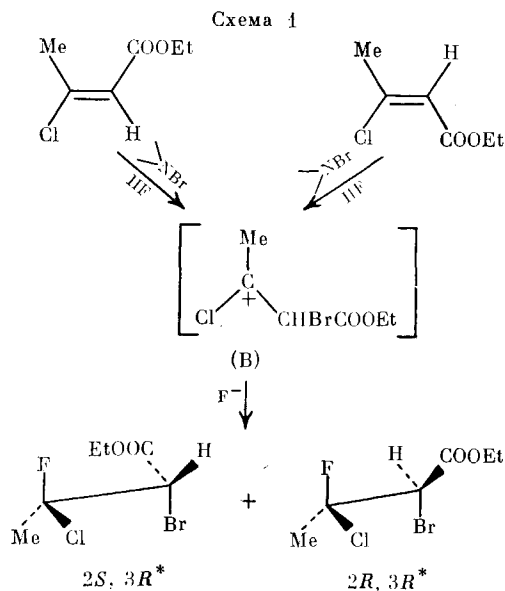
Бромфторирование кратных связей протекает главным образом стереоспецифично как реакция *анти*-присоединения. В ряде примеров (табл. 2, № 2, 3, 32, 34, 36) это надежно доказано стереоспецифическим дегидробромированием полученных диастереомеров в соответствующие фторзамещенные олефины. Наблюдающиеся отклонения — неполная *анти*-стереоспецифичность (табл. 2, № 3, 10, 18, 19, 31, 33) или *син*-присоединение (табл. 2, № 36) находят себе убедительное объяснение с учетом известных условий устойчивости мостиковых бромониевых и открытых карбеневых ионов, которые, очевидно, являются интермедиатами при бромфторировании в среде фтористого водорода. Неполная *анти*-стереоспецифичность присоединения BrF к *E*-1,2-дихлорэтилену и *E*-1,2,3-трихлорпропену (табл. 2, № 3, 10) объясняется тем, что бромониевые ионы (А) с трансидными атомами хлора менее устойчивы, чем ионы (Б) с цисидными атомами хлора, подобно тому, как *транс*-дигалогенэтилены менее стабильны, чем *цис*-дигалогенэтилены [42, 43].



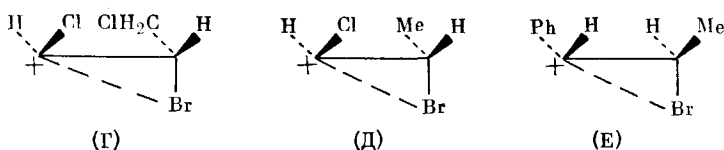
$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_2\text{Cl}$

Вследствие этой причины имеет место частичная перегруппировка иона (А) в ион (Б). Поэтому бромфторирование *Z*-олефинов полностью *анти*-стереоспецифично (табл. 2, № 2, 9), тогда как бромфторирование *E*-олефинов (табл. 2, № 3, 10) лишь стереоселективно (85 и 60% *анти*-аддуктов соответственно). Нестереоспецифичное присоединение BrF к этиловым эфирам *E*- и *Z*- $\beta$ -хлоркротоновых кислот (табл. 2,

№ 17, 18) объясняется другими причинами [41] (схема 1). В результате присоединения электрофильного брома по кратной связи  $\beta$ -хлоркротонатов образуется интермедиат, который по существу представляет собой не бромониевый, а открытый карбениевый ион (В). Этому способствуют два стабилизирующих карбкатионы геминальных заместителя Me и Cl при карбкатионном центре и электроноакцепторная алкоксикарбонильная группа при вицинальном атоме углерода. В результате, реакция региоспецифична и нестереоспецифична.



Однако, как показывают примеры табл. 2, соединения № 5, 6, 14, 32, 37–42, достаточно хотя бы слабой *p*-мостиковой связи в несимметричном бромониевом ионе (Г), (Д), (Е), чтобы полностью региоспецифичная реакция протекала как *анти*-стереоспецифичная.



Отклонения от *анти*-стереоспецифичности бромфторирования фенилзамещенных этиленов (табл. 2, № 31, 33, 35) связаны с тем, что в процессе реакции *цис*-олефины изомеризуются в более устойчивые *транс*-изомеры [35]. В случае чрезвычайно пространственно затрудненного *цис*-2-фенил-1-трет-бутилэтилена наблюдается исключительно *син*-присоединение.

В работах [44–47] было сообщено, что циклические ненасыщенные сахара — ацелированные глюкалы иод- и бромфторируются N-иодили N-бромсукцинимидом во фтористом водороде с образованием *син*-аддуктов. В более поздней работе [28] с помощью спектров ПМР и ЯМР  $^{19}\text{F}$  показано, что эти реакции протекают преимущественно как *анти*-присоединение, а отнесение конфигурации галогенированных сахаров в работах [44–47] было проведено неправильно.

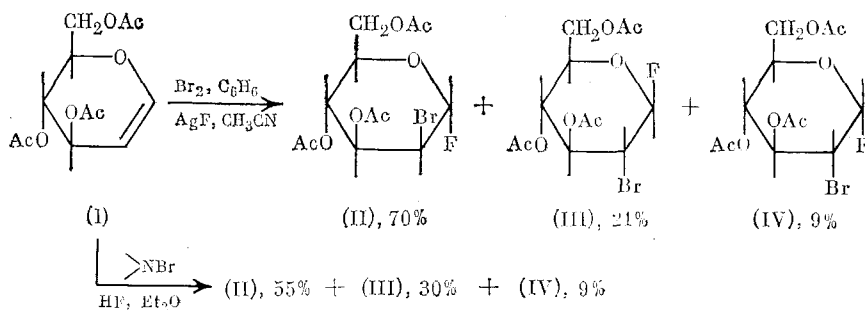
Для успешного галогенфторирования неопределенных сахаров и других легко полимеризующихся или перегруппировывающихся в среде HF соединений рекомендуют систему, содержащую молекулярный галоген

\* На схеме 1 изображено по одному энантиомеру для каждого диастереомера. В оригинальных работах [31, 41] из-за неправильного обозначения последовательности старшинства заместителей под соответствующими перспективными формулами даны неверные названия по *R, S*-системе.

(Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>) тонкоизмельченное фтористое серебро и, в качестве растворителя, бензол или смесь бензола с ацетонитрилом [28, 29, 48].

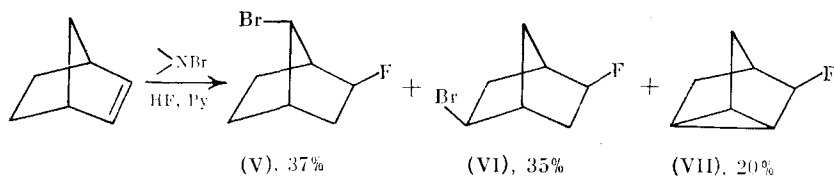
Из триацетата глюколя (I) (схема 2) при действии как Br<sub>2</sub>—AgF, так и N-бромсукцинимид в HF образуются *анти*-аддукты — триацетат 2-бром-2-дезокс- $\alpha$ -D-маннозилфторида (II) и триацетат 2-бром-2-дезокс- $\alpha$ -D-глюкопиранозилфторида (III) наряду с небольшим количеством *син*-аддукта —  $\beta$ -аномера (IV) [28, 29].

Схема 2

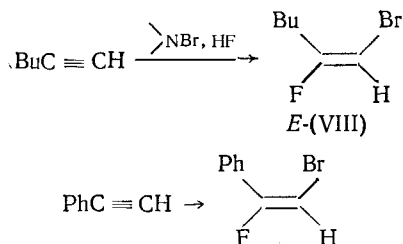


Бромфторирование норборнена и родственных соединений N-бромсукцинимидом и фтористым водородом в эфире или пиридине сопровождается перегруппировкой Вагнера — Мейервейна [25, 49—51]. Норборнен дает три основных продукта (схема 3): 2-экзо-фтор-7-анти-бромнорборнан (V), 2-экзо-фтор-5-экзо-бромнорборнан (VI) и 3-фторнортрициклен (VII).

Схема 3



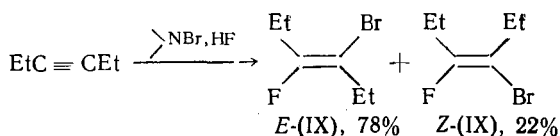
Исследована региоспецифичность и стереохимия бромфторирования замещенных ацетиленов N-бромацетамидом в безводном HF [52]. С помощью этой реакции можно получать вицинально замещенные бромфторалкены с удовлетворительными выходами, однако при действии системы Br<sub>2</sub>—AgF на замещенные ацетилены получены только продукты бромирования. Бромфторирование терминальных ацетиленов происходит региоспецифично в соответствии с правилом Марковникова и *анти*-стереоселективно (>95%).



Продукт бромфторирования 1-гексина — E-1-бром-2-фтор-1-гексен (VIII) при хранении постепенно изомеризуется в термодинамически более выгодный Z-изомер; после хранения в течение месяца образуется смесь E- и Z-(VIII) состава 60:40, что указывает на кинетический контроль реакции бромфторирования 1-гексина. 3-Гексин бромфторируется нестереоспецифично с образованием 78% *анти*- и 22% *син*-аддук-

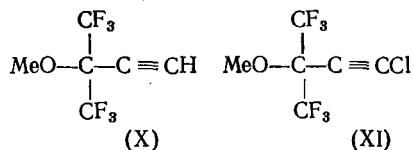


тов (IX).



Смесь бромфторааддуктов (IX) не меняет состава при хранении в течение 15 месяцев.

1,4-Дихлор-2-бутин дает только один бромфторааддукт, вероятно, в результате *анти*-присоединения, однако конфигурация полученного 2-бром-3-фтор-1,4-дихлор-2-бутена не доказана [52]. Отмечено влияние структуры ацетиленов на легкость их бромфторирования: галогензамещенные ацетилены (X), (XI) вообще не бромфторируются в этих условиях.

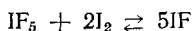
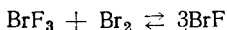


Наблюдаемые факты свидетельствуют о том, что интермедиаты бромфторирования ацетиленов имеют характер ориентированных  $\pi$ -комплексов, которые отличаются от классических карбкатионов; иначе следовало бы ожидать меньшей стереоспецифичности.

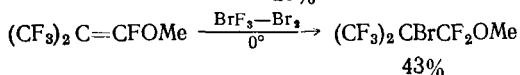
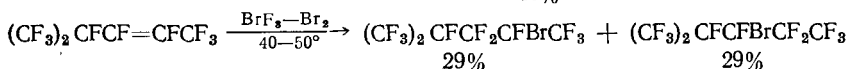
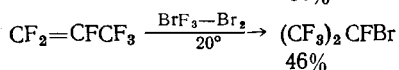
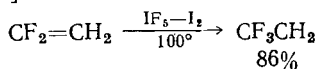
Сообщается, что иодфторирование 1-фенил-1-алкинов дифторидом метилиодида  $\text{CH}_3\text{IF}_2$  протекает как *син*-присоединение [53].

## 2. Фторирование монофторидами брома и иода

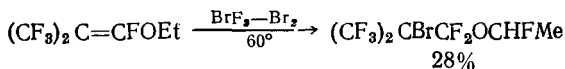
Смеси стехиометрических количеств трифторида брома и молекулярного брома либо пентафторида иода и молекулярного иода использованы как источники фторидов брома и иода в реакциях присоединения к перфтор- и фторхлоролефинам [54—58], а также к алкилперфторалкениловым эфирам [57].



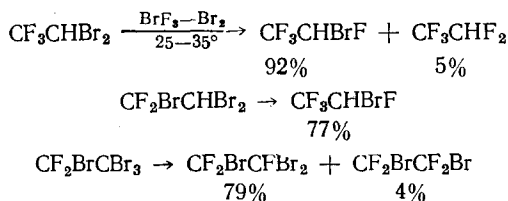
Были получены доказательства того, что  $\text{BrF}$  действительно образуется в смеси трифторида брома и брома [59]. Реакции этих систем с олефинами осуществлены в стальной аппаратуре в интервале температур от 20 до 150—170°. Соответствующие аддукты в ряде случаев получены с исключительно высокими выходами. Ориентация присоединения  $\text{IF}$  и  $\text{BrF}$  к некоторым олефинам указывает на электрофильный механизм реакции [54—57].



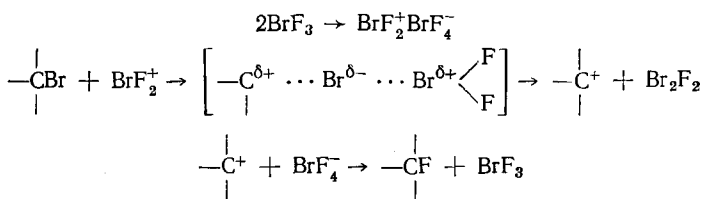
При взаимодействии перфторалкенилэтиловых эфиров с системой  $\text{BrF}_3-\text{Br}_2$  наряду с присоединением  $\text{BrF}$  по кратной связи, происходит замещение  $\alpha$ -атома водорода в этильной группе на фтор [57].



Система  $\text{BrF}_3 - \text{Br}_2$  использована для заместительного фторирования полифторбромалканов [60]. Постепенное прибавление раствора бромфторалкана в молекулярном бrome к смеси  $\text{BrF}_3$  с бромом при  $0-50^\circ$  приводит к продуктам замещения с высоким выходом.

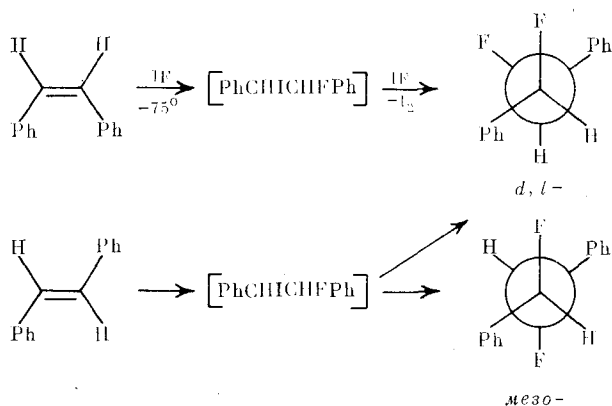


Предложен возможный механизм заместительного фторирования с учетом склонности трифторида брома к самоионизации.



Поскольку монофторид хлора в неполярной среде легко осуществляет аналогичную реакцию фторирования (см. стр. 2040), весьма вероятно, что в электрофильном дебромфторировании участвует молекула монофторида брома.

В недавно опубликованной работе [61] монофторид иода получали, пропуская разбавленный азотом молекулярный фтор в раствор иода в трихлорфторметане (фреоне) при  $-75^\circ$ . При добавлении олефинов к полученному холодному раствору  $\text{IF}$  во фреоне синтезированы иодфторалканы с хорошими выходами. Этим методом получены 1-иод-2-фтороктан (70%), *транс*-1-фтор-2-иодциклогексан (64%) и т. д. Иодфторирование *цис*- и *транс*-стильбенов таким способом сопровождается дальнейшим замещением иода в иодфтораддуктах на фтор. Отмечена необычная стереохимия этих реакций: из *цис*-стильбена получен только *d,l*-1,2-дифтор-1,2-дифенилэтан, а из *транс*-стильбена — смесь *мезо*- и *d,l*-диастереомеров в отношении 1 : 1.



#### IV. РЕАКЦИИ МОНОФТОРИДА ХЛОРА

Монофторид хлора — единственный газообразный, устойчивый при обычных условиях, и поэтому наиболее удобный реагент из всех фторидов галогенов.  $\text{ClF}$  можно легко получить из молекулярных галогенов (см. гл. II) и сразу вводить в контакт с органическим субстратом в стро-

го дозированных количествах, что дает возможность регулировать процесс. За последние годы этот реагент привлек пристальное внимание химиков-фтороргаников, о чем свидетельствует опубликованный недавно обзор [62]. Полученные после публикации этого обзора данные иллюстрируют новые возможности монофторида хлора для фторирования органических соединений и позволяют рассмотреть некоторые общие теоретические аспекты реакций электрофильных реагентов.

## 1. Реакции стехиометрических эквивалентов «ClF»

Источником «ClF» служат системы N-хлорамид — HF [25], гексахлормеламин — HF [63] либо молекулярный хлор — HF [63, 64]. Сообщают, что метилгипохлорит в присутствии трифторида бора также способен хлорфторировать непредельные соединения [65]. Условия, в которых осуществляются реакции хлорфторирования непредельных соединений мало отличаются от условий бромфторирования; достигаемые выходы (в расчете на исходный алкен) — в зависимости от типа субстрата, соотношения реагентов и растворителя — составляют 30—80% [25—27, 31, 37, 41, 66—75]. Наиболее подробно изучена региоспецифичность и стереохимия хлорфторирования замещенных олефинов системой гексахлормеламин — HF (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Региоспецифичность и стереохимия хлорфторирования замещенных олефинов гексахлормеламином в среде безводного фтористого водорода

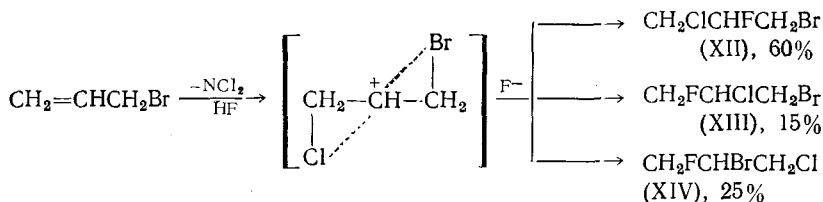
№ п/п	Исходный olefin	Региоспецифичность, %		Стереоспецифичность, %	Ссылки
		$\begin{array}{c} >C^1-C^2< \\   \quad   \\ Cl \quad F \end{array}$	$\begin{array}{c} >C^1-C^2< \\   \quad   \\ F \quad Cl \end{array}$		
1	$C^1H_2=C^2Cl_2$	100	0	—	[37]
2	$C^1H_2=C^2HCH_2OH$	90	10	—	[66]
3	$C^1H_2=C^2HCH_2OCOCF_3$	67	33	—	[67]
4	$C^1H_2=C^2HCH_2Cl$	68	32	—	[68]
5	$C^1H_2=C^2HCH_2Br$	60	40	—	[68]
6	$C^1H_2=C^2ClCH_2OH$	100	0	—	[69]
7	$C^1H_2=C^2FCH_2OH$	100	0	—	[69]
8	$C^1H_2=C^2ClCH_2Cl$	100	0	—	[70]
9	$C^1H_2=C^2FCH_2Cl$	100	0	—	[70]
10	$Z-C^1HCl=C^2HCH_2Cl$	0	100	93	[39, 71]
11	$E-C^1HCl=C^2HCH_2Cl$	0	100	87,5**	[39, 71]
12	$C^1HCl=C^2(Me)CH_2Cl$	100	0	—	[27]
13	$C^1HCl=C^2ClCH_2Cl$	100	0	—	[27]
14	$C^1HCl=C^2FCH_2Cl$	100	0	—	[27]
15	$C^1H_2=C^2HCOOMe$	19	81	—	[63, 72]
16	$C^1H_2=C^2(Me)COOMe$	95	5	—	[72, 73]
17	$C^1H_2=C^2(OMe)COOMe$	100	0	—	[74]
18	$C^1H_2=C^2(OAc)COOMe$	100	0	—	[74]
19	$E-C^1HCl=C^2(Me)COOMe$	0	100	100	[31, 41]
20	$Z-C^1HCl=C^2ClCOOMe$	35	65	—	[31]
21	$Z-C^1HCl=C^2FCOOMe$	8	92	100	[31, 41]
22	$Z-C^1Cl(Me)=C^2HCOOEt$	0	100	50	[41]
23	$E-C^1Cl(Me)=C^2HCOOEt$	0	100	50	[41]

\* Содержание анти-аддукта.

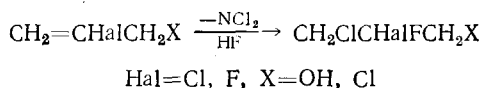
\*\* В процессе синтеза E-изомер частично превращается в Z-изомер.

Как и в реакциях бромфторирования, наблюдается ожидаемая регио- и стереоспецифичность электрофильного присоединения ClF по кратным связям (ср. табл. 2). Так, аллиловый спирт и его производные хлорфторируются нерегиспецифично (табл. 3, № 2—5). Производные аллилового спирта дают 60—70% аддуктов по правилу Марковникова и 30—40% — против правила Марковникова. На примере бромистого аллила показана значительная миграция брома из аллильного положения к центральному атому углерода (аддукт (XIV), схема 4).

Схема 4

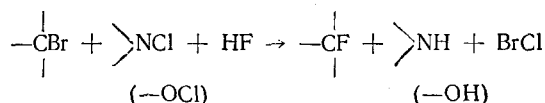


Введение стабилизирующих карбокатионы заместителей в положение 2 пропеновой системы (табл. 3, № 6—9) делает реакцию хлорфторирования региоспецифичной по правилу Марковникова.

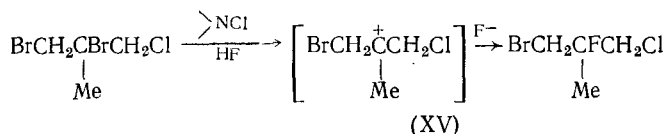


Аналогичное влияние заместителей проявляется при хлорфторировании метилакрилата и его  $\alpha$ -замещенных производных (табл. 3, № 15—18). Реакция хлорфторирования *E*- и *Z*-1,3-дихлорпропенов региоспецифична и в высокой степени *анти*-стереоселективна (93—100%) (табл. 2, №10, 11). Как и при бромфторировании этих алкенов, атом хлора при кратной связи контролирует направление присоединения: электрофильный хлор направляется к центральному, анион фтора — к концевому атому углерода. Примеры соединений № 19, 21 (табл. 3) показывают, что и другие региоселективные реакции хлорфторирования могут быть *анти*-стереоспецифичными. Электрофильное хлорфторирование метиловых эфиров *E*- и *Z*- $\beta$ -хлоркотоновых кислот (табл. 3, № 22, 23) происходит нестереоспецифично по уже рассмотренной причине (схема 1).

С помощью систем, состоящих из соединений с активным атомом хлора и безводного фтористого водорода, при температуре  $-10$ — $+10^\circ$  можно осуществить реакцию заместительного фторирования некоторых органических бромпроизводных [76]. В качестве источников электрофильного хлора пригодны соединения как с N—Cl-, так и с O—Cl-связями, например гексахлормеламин, трихлоризоциануровая кислота, трифторацетилгипохлорит.



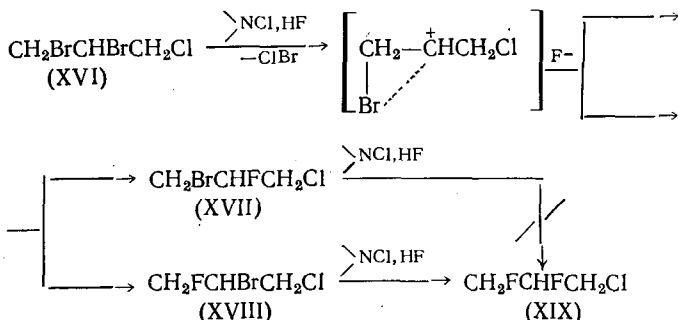
N-Бромсукцинимид не вступает в такую реакцию. Для успешного проведения фторирования необходимо, чтобы либо реагент, либо субстрат хорошо растворялись в безводной HF. Наилучшие результаты (выход фторпроизводного 50—70%) получены с полигалогеналканами, содержащими атомы брома у вторичного или третичного атома углерода. Заместительное фторирование 1,2-дибром-3-хлоризобутана системой гексахлормеламин—HF при действии одного эквивалента  $>\text{NCl}$  на один моль алкана дает исключительно 1-бром-2-фтор-3-хлоризобутан (XV).



При действии избытка электрофильного реагента первичный атом брома в алкане (XV) не замещается на фтор. Очевидно, стадией, определяющей скорость реакции замещения, является электрофильное дебромирование субстрата с образованием промежуточного карбокатиона, который стабилизируется, захватывая анион фтора. Заместительное фторирование этими системами не всегда протекает региоизбирательно. Вицинальные

дибромиды могут давать оба изомерных фторпроизводных, вероятно, вследствие образования мостиковых бромниевых интермедиатов (схема 5).

Схема 5

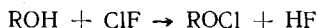


При действии одного эквивалента гексахлормеламина в среде HF на 1,2-дибром-3-хлорпропан (XVI) получена смесь изомерных монофторидов (XVII) и (XVIII) в отношении 3 : 1 с суммарным выходом 60%. При действии избытка электрофильного реагента в дифторхлорпропан (XIX) превращается преимущественно вторичный бромид (XVIII). Как видно из приведенных примеров реакций заместительного фторирования, имеющиеся в молекуле атомы хлора не затрагиваются.

Этот факт недвусмысленно свидетельствует о том, что в системах  $\text{NCl-HF}$  монофторид хлора как таковой не образуется. Как будет показано ниже (стр. 2044), ClF легко замещает бром в первичных бромидов типа (XV) и (XVII), а в среде безводного HF — замещает хлор в первичных хлорпроизводных.

## 2. Хлорирование монофторидом хлора

Монофторид хлора легко взаимодействует как с органическими, так и с неорганическими гидроксилсодержащими соединениями и некоторыми их производными, образуя соответствующие гипохлориты по общей схеме [77—86]:

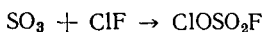


Обычно такие процессы протекают чрезвычайно энергично с большим выделением тепла; конечные продукты — гипохлориты взрывоопасны. Поэтому необходима осторожность при проведении этих реакций: постепенное введение реагента, использование инертных растворителей, строгий контроль температуры. Таким способом синтезированы с высокими выходами нитрат хлора [77, 78], перфторалкилгипохлориты [79—81],  $\text{CF}_3\text{OOCi}$  [82—83], ацилгипохлориты [84, 85] и трифторметансульфонат хлора [81, 86]. Эти соединения использованы в последующих синтезах как эффективные электрофильные реагенты [62]. С водой ClF реагирует более сложно, образуя  $\text{ClFO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$  и HF [87].

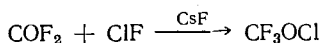
Монофторид хлора хлорирует ароматические соединения — бензол, хлорбензол и даже нитробензол [88]. Из хлорбензола и толуола получены *орто*- и *пара*-производные в отношении 2 : 1, из нитробензола — *мета*-нитрохлорбензол.

## 3. Присоединение монофторида хлора по кратным связям

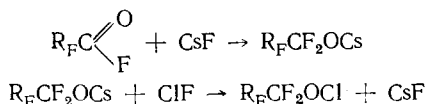
Монофторид хлора присоединяется по гетероатомным кратным связям  $\text{C}\equiv\text{N}$  [89],  $\text{N}\equiv\text{S}$  [90],  $\text{S}=\text{O}$  [91, 92],  $\text{S}=\text{N}$  [93],  $\text{C}=\text{N}$  [94—97],  $\text{C}=\text{O}$  [79, 98—100]. В некоторых случаях такое присоединение происходит без катализаторов. Например, серный ангидрид легко взаимодействует с ClF, образуя фторсульфат хлора.



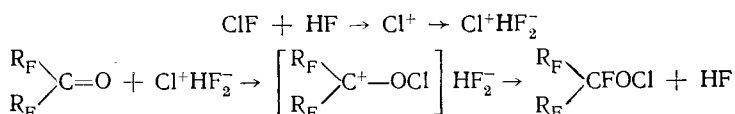
Карбонилфторид реагирует с ClF только в присутствии катализаторов — кислот или оснований Льюиса, образуя трифторметилгипохлорит.



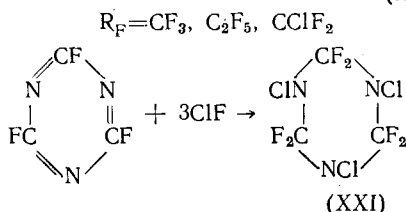
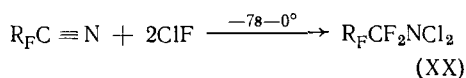
Фторангидриды перфторкарбоновых кислот в присутствии CsF реагируют с ClF. Предполагают, что вначале образуется перфторалкоголят цезия, который затем превращается в соответствующий гипохлорит с регенерацией CsF.



Монофторид хлора, активированный фтористым водородом, присоединяется по карбонильной группе перфторкетонов. В этом случае действие катализатора, по-видимому, направлено на ClF, а не на субстрат.



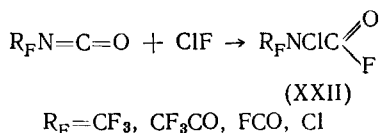
Нитрилы перфторкарбоновых кислот и цианурфторид присоединяют ClF по  $-\text{C}\equiv\text{N}-$  и  $\text{>C}=\text{N}-$  связям; соответствующие аддукты образуются с высоким выходом (70—90%) [101, 102].



Хлорфторааддукты—N-хлорамины (XX), (XXI) сами являются мягкими фторирующими агентами [102]. Хлорциан также присоединяет 2 моля ClF, а образующийся хлорамин в процессе реакции дихлорируется в N-хлоримин [103].



Фторированные изоцианаты легко присоединяют ClF при комнатной температуре [95].



Производные N-хлоркарбаминовой кислоты (XXII) образуются с выходами 75—90%. Аналогичным образом реагируют с ClF N-перфторацил [104], N-галоген- [96] и N-перфторалкилимины [70, 89, 97] фторкетонов. Монофторид хлора, разбавленный азотом, при сильном разбавлении субстрата инертным растворителем ( $\text{CCl}_4$ , 15—20:1 по объему) гладко присоединяется даже к бутadiену и стиrolу [105, 106]. Присоединение ClF к галогензамещенным олефинам и некоторым производным  $\alpha,\beta$ -непредельных карбоновых кислот (сложным эфирам и хлорангидридам) осуществляется в среде растворителей ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) при комнатной температуре без предварительного разбавления

реагента инертным газом. Хлорфторадыкты получены с удовлетворительными, а в ряде случаев с очень высокими выходами (50—90%) [107, 108].

Исследована региоспецифичность и стереохимия хлорфторирования замещенных олефинов монофторидом хлора в неполярной среде и в среде безводного фтористого водорода (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Региоспецифичность и стереохимия хлорфторирования замещенных алкенов эквимольным количеством монофторида хлора (реакция в  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$  \*, в скобках — данные для реакции в  $\text{HF}$  \*\*)

№ п/п	Исходный алкен	Региоспецифичность, %		Стереоспецифичность, %	Ссылки
		$\begin{array}{c} \text{C}^1-\text{C}^2 \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}^1-\text{C}^2 \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array}$		
1	$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2\text{HCl}$ ***	100	0	—	[105]
2	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$ ***	—	—	—	[105, 108]
3	$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2\text{Cl}_2$ ***	88	12	—	[108]
4	$\text{C}^1\text{HCl}=\text{C}^2\text{Cl}_2$ ***	100	0	—	[88, 108]
5	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ ***	—	—	—	[108]
6	$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2\text{HCH}_2\text{Cl}$ ***	57	43	—	[88, 108]
7	$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2\text{HCH}_2\text{Br}$ ***	55	45	—	[108]
8	$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2\text{HCH}_2\text{OCHO}$	64 (75)	36 (25)	—	[107]
9	$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2\text{HCH}_2\text{OCOOMe}$	60 (68)	40 (32)	—	[107]
10	$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2\text{HCH}_2\text{OCOCCL}_3$	60	40	—	[107]
11	$\text{Z-C}^1\text{HCl}=\text{C}^2\text{HCH}_2\text{Cl}$ ***	2	98	90	[107, 108]
12	$\text{E-C}^1\text{HCl}=\text{C}^2\text{HCH}_2\text{Cl}$ ***	20	80	90	[107, 108]
13	$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2\text{HCCl}_3$ ***	0	100	—	[108]
14	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ ***	0	100	—	[108, 109]
15	$\text{E-CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$	Не реагирует		—	[108]
16	$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2\text{HCOOMe}$	30 (9)	70 (91)	—	[107]
17	$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2(\text{Me})\text{COOMe}$	53 (95)	47 (5)	—	[107]
18	$\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2(\text{Me})\text{COCl}$	35	65	—	[107]
19	$\text{Z-C}^1\text{HCl}=\text{C}^2\text{FCOOMe}$	22 (0)	78 (100)	50 (100)	[107, 108]
20	$\text{Z-C}^1\text{HF}=\text{C}^2\text{FCOOMe}$	—	—	—	[108]
21	$\text{C}^1\text{F}_2=\text{C}^2(\text{CF}_3)\text{COOMe}$	0 (0)	100 (100)	—	[108]
22	$\text{Z-C}^1\text{Cl}(\text{Me})=\text{C}^2\text{HCOOEt}$	(0)	(100)	—	[107]
23	$\text{E-C}^1\text{Cl}(\text{Me})=\text{C}^2\text{HCOOEt}$	(0)	(100)	—	[107]
24	$\text{Z-CH}(\text{COOMe})=\text{CHCOOMe}$	—	—	100 (100)	[107]
25	$\text{E-CH}(\text{COOMe})=\text{CHCOOMe}$	—	—	100 (100)	[107]
26	$\text{Z-C}^1\text{H}(\text{COOMe})=\text{C}^2\text{ClCOOMe}$ ****	100 (100)	0	2:1 (1:4) ****	[108]
27	$\text{E-CH}(\text{COOMe})=\text{CClCOOMe}$ ****	100 (100)	0	1:4 (1:1) ****	[108]
28	$\text{C}^1\text{Cl}(\text{COOMe})=\text{C}^2\text{FCOOMe}$ ****	40 (10)	60 (90)	15:1 (1:8) ****	[108]

\* 15% (по объему) алкена в хлороформе или фреоне.

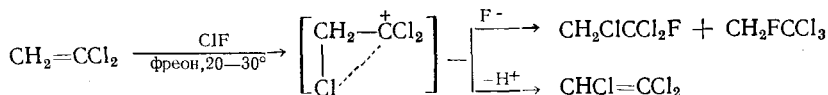
\*\* 50% (по объему) алкена в безводном  $\text{HF}$ .

\*\*\* Галогеналкены нерастворимы в жидком  $\text{HF}$ , поэтому их хлорфторирование в этой среде не исследовали.

\*\*\*\* Пропускали 2—10-кратный избыток  $\text{ClF}$  в раствор алкена во фреоне.

\*\*\*\*\* Реакция нестереоспецифична, конфигурация диастереомерных аддуктов не определена. Дано соотношение диастереомеров; из приведенных цифр видно, что в неполярной среде преобладает один диастереомер, в среде  $\text{HF}$  — другой.

Ориентация присоединения  $\text{ClF}$  по кратной связи замещенных алкенов зависит от заместителей и среды. Винилхлорид и трихлорэтилен в среде фреона-113 хлорфторировались региоизбирательно по правилу Марковникова (табл. 4, № 1, 4). Хлорфторирование винилиденхлорида в этих условиях даст 12% аддукта против правила Марковникова (табл. 4, № 3) и в значительной степени сопровождается элиминированием протона с образованием трихлорэтилена.

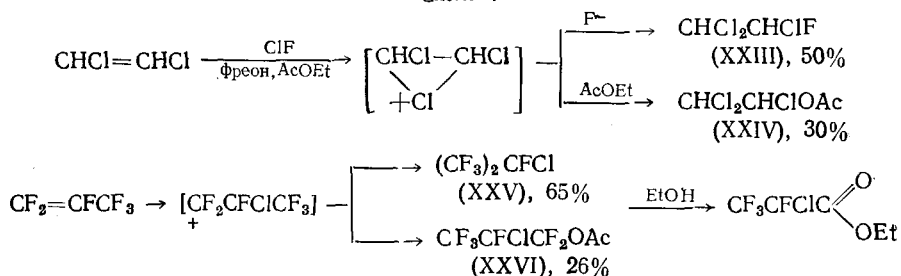


Хлорфторирование аллильных производных как в неполярной среде, так и в среде  $\text{HF}$  происходит нерегиоспецифично (табл. 4, № 6—10): в смеси изомеров преобладают аддукты по правилу Марковникова (60—70%) независимо от типа аллильного заместителя.

При хлорфторировании бромистого аллила происходит миграция брома из аллильного положения к центральному атому углерода; соотношение региоизомеров (XII)–(XIV) такое же, как при сопряженном хлорфторировании системой гексахлормеламин – HF (см. схему 4). Присоединение ClF к Z- и E-1,3-дихлорпропенам (табл. 4, № 11, 12) происходит региоселективно (Z – 98%, E – 80% в отличие от полной региоспецифичности при сопряженном хлорфторировании этих олефинов, ср. табл. 3, № 10, 11) и *анти*-стереоселективно.

Электрофильный механизм хлорфторирования полигалогеналкенов, включая тетрахлорэтилен и перфторпропен, монофторидом хлора в неполярных средах подтвержден фактом участия внешнего нуклеофила — этилацетата [10]: при хлорфторировании дихлорэтилена и перфторпропена в среде фреона в присутствии этилацетата наряду с хлорфторадиуктами (XXIII) и (XXV) получено до 30% ацетатов (XXIV) и (XXVI) (схема 7).

Схема 7



При взаимодействии эфиров  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот с ClF в неполярной среде и в среде жидкого HF регио- и стереоспецифичность резко изменяются (табл. 4, № 16–28). Метилакрилат (табл. 4, № 16) в  $\text{CHCl}_3$  дает соотношение региоизомеров 1 : 2,5, а в HF — 1 : 10; для метилметакрилата (табл. 4, № 19) это отношение составляет соответственно 1 : 1 и 19 : 1. Тем не менее эти непредельные соединения реагируют с ClF в обеих средах по электрофильному механизму: реакции протекают чрезвычайно быстро и наряду с хлорфторадиуктами дают продукты участия внешнего нуклеофила — хлорацетоксиаддукты [107].

Диметилвые эфиры малеиновой и фумаровой кислот легко присоединяют ClF как в  $\text{CHCl}_3$ , так и в HF. Присоединение происходит *анти*-стереоспецифично в обеих средах, что также свидетельствует об электрофильном механизме.

Эфиры  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот, содержащие более двух электроноакцепторных заместителей при кратной связи, гладко хлорфторируются только системой ClF – HF (табл. 4, № 20–23, 26–28). Реакции в исследованных случаях нестереоспецифичны. Для завершения реакции непредельных эфиров, содержащих электронодефицитные кратные связи, в неполярной среде требуется большой избыток реагента, и стереохимический результат совершенно иной, чем в HF (табл. 4, № 26–28).

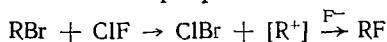
Монофторид хлора, активированный фтористым водородом, является чрезвычайно эффективным электрофильным аддендом. Не найдено кратных связей, не способных по электронным или стерическим причинам гомофазно хлорфторироваться этой системой. Метилперфторметакрилат, для которого не было известно реакций электрофильного присоединения [110], гладко взаимодействует со стехиометрическим количеством ClF в среде HF.

#### 4. Замещение галогенов в органических галогенпроизводных на фтор

Монофторид хлора оказался активным агентом селективного заместительного фторирования бромзамещенных алканов и сложных эфиров. Реакция происходит при пропускании стехиометрического количества газообразного ClF через жидкий бромалкан или раствор бромалкана в подходящем инертном растворителе ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CFCl}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$ ) при темпера-



турах  $-50 \div 50^\circ$  [111, 112]. В этих условиях имеющиеся в молекуле субстрата атомы хлора и алкоксикарбонильные группы не затрагиваются. Выходы в большинстве случаев исключительно высокие. Монофторид хлора отрывает анион брома от органического субстрата с образованием монохлорида брома и соответствующего карбкатиона, который стабилизируется захватом аниона фтора.



Выделяющийся монохлорид брома смягчает условия реакции, уменьшая опасность загорания полигидросубстрата при контакте с ClF. Естественно, что при таком механизме замещения брома на фтор наблюдается обычная последовательность реакционной способности бромидов: третичный > вторичный > первичный.

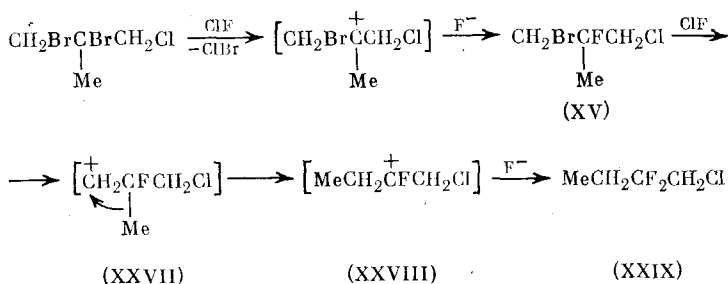
Наиболее благоприятные условия для заместительного фторирования бромпроизводных создаются при температурах более  $0 \div 10^\circ$ . При таких температурах монофторид хлора деброммирует практически любые бромпроизводные за исключением соединений типа  $R_FCF_2Br$  и  $KCNBrCOOR'$ .

При низких температурах ( $-20 \div -50^\circ$ ) в случае малореакционноспособных субстратов выделяющийся монохлорид брома вступает в конкурирующую реакцию с ClF, образуя трифторид брома ( $T_{пл} = 9^\circ$ ), который вымерзает из реакционной массы. При расплавлении  $BrF_3$  бурно реагирует с субстратом. Реакция приобретает неконтролируемый взрывообразный характер даже с  $CCl_4$ . При температурах  $20 \div 40^\circ$  практически все бромпроизводные реагируют с ClF гладко и селективно, давая соответствующие фториды [112].

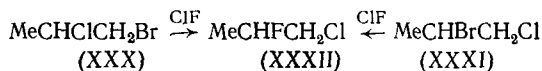
Высокая селективность заместительного фторирования видна из следующего примера (схема 8).

При действии одного моля ClF на 1,2-дибром-3-хлоризобутан региоселективно образуется третичный фторид (XV); отрыв первичного атома брома при действии вторичного моля ClF также происходит легко и сопровождается миграцией метильной группы в карбкатионе (XXVII). В результате образуется более устойчивый  $\alpha$ -фторкарбкатион (XXVIII), который, захватывая анион фтора, дает геминальный дифторид (XXIX).

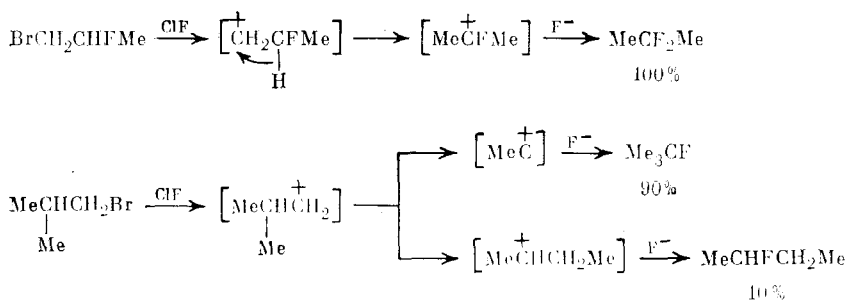
Схема 8



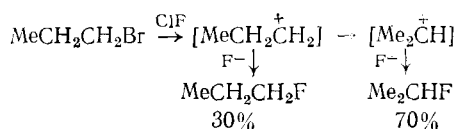
Из этого примера видно, насколько газообразный ClF в неполярной среде является более мощным электрофильным реагентом, чем гексахлормеламин в среде фтористого водорода. Последний неспособен отрывать первичный атом брома от галогеналкана (XV) (см. стр. 2036). Деброммирование первичных бромидов в большинстве случаев сопровождается миграцией вицинальных заместителей — метильных групп и атомов хлора. 1-Бром-2-хлорпропан (XXX) легко фторируется с миграцией атома хлора. Поэтому первичный бромалкан (XXX) и изомерный ему вторичный бромалкан (XXXI) дают один и тот же продукт фторирования — 1-хлор-2-фторпропан (XXXII).



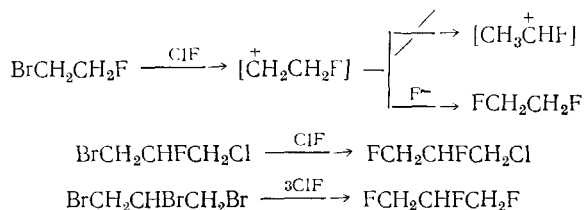
Движущей силой всех наблюдаемых при заместительном фторировании миграций является образование устойчивого карбокатиона. Если в результате миграции может получиться устойчивый третичный карбокатион, то даже в неполярной среде происходит гидридное перемещение.



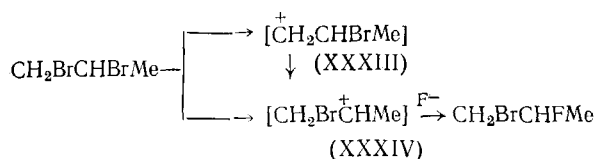
При фторировании *n*-пропилбромид в среде фреона-113 при 0—10° дебромирование субстрата также сопровождается гидридным перемещением, но наряду с 2-фторпропаном образуется также 1-фторпропан.



Первичные фториды в неполярных средах удается получить в тех случаях, когда альтернативное гидридное перемещение привело бы к недостаточно стабильному карбокатиону [111, 112].



Сопоставление относительных скоростей фторирования *n*-пропил- и изо-пропилбромидов показало, что разница в их реакционной способности невелика (1:2) [112]. Тем не менее 1,2-дибромпропан с одним молекул ClF селективно образует 1-бром-2-фторпропан.

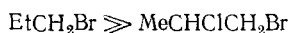


Учитывая склонность галогенов (Br, Cl) к миграции, понятно, что образовавшийся при дебромировании первичный катион (XXXIII) перегруппировывается в более устойчивый вторичный катион (XXXIV), чем и объясняется высокая селективность замещения.

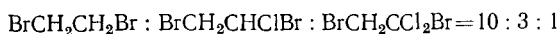
При изучении относительных скоростей заместительного фторирования бромалканов в неполярных средах методом конкурирующих реакций [112] установлено, что вицинальные галогены весьма сильно замедляют скорость фторирования. Наблюдается следующая последовательность реакционной способности для вторичных бромидов:



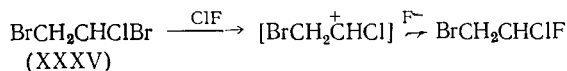
Аналогично, для первичных бромидов:



Геминальные атомы галогенов лишь слабо замедляют фторирование. Так, этилбромид и 1-бром-1-хлорэтан фторируются с приблизительно равными скоростями, а в ряду дибромэтанов наблюдается следующее отношение скоростей фторирования:



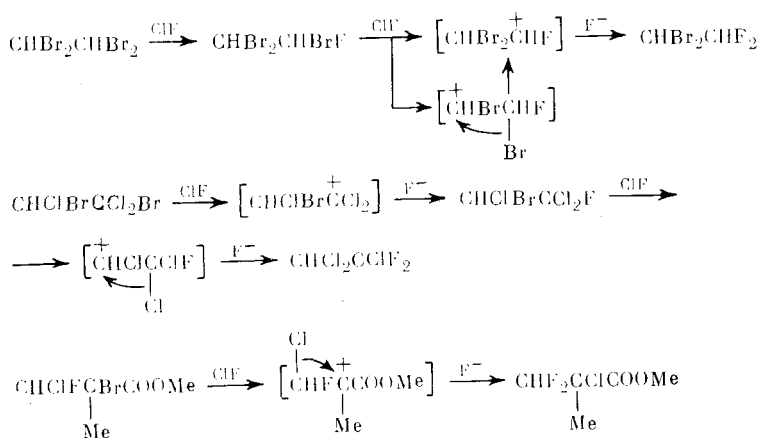
При этом со стехиометрическим количеством  $\text{ClF}$  образуются исключительно  $\alpha$ -галогенфториды.



Такая высокая избирательность связана с тем, что, например, в соединении (XXXV) атом брома группы  $\text{CH}_2\text{Br}$  дезактивируется двумя вицинальными галогенами в значительно большей степени, чем атом брома группы  $\text{CHClBr}$  одним геминальным и одним вицинальным атомом галогена.

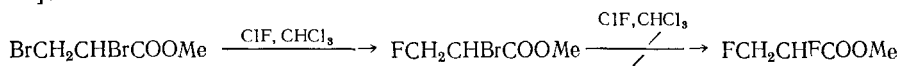
По этой же причине  $\text{MeCHClBr}$  фторируется несопоставимо быстрее, чем  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ . Поскольку атомы галогена отличаются двойственными электронными свойствами, т. е. проявляют отрицательный индуктивный и положительный резонансный эффекты, резонансная делокализация положительного заряда  $\alpha$ -галогенкарбокатиона, по всей вероятности, проявляется уже в переходном состоянии реакции дебромирования, тогда как вицинальные галогены не оказывают анхимерного содействия электрофильному дегалогенированию.

Атомы фтора проявляют высокий резонансный эффект и не склонны к миграции, поэтому заместительное фторирование вицинальных дибромалканов и полибромалканов приводит к геминальным дифторидам.



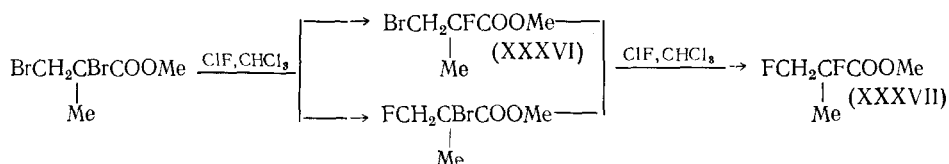
Вероятно, не следует ожидать высокой селективности фторирования бромалканов, у которых группировки  $\text{CH}_2\text{Br}$  и  $\text{CHNaI}\text{Br}$  (или  $\text{CHAl}_2\text{Br}$ ) находятся не в вицинальном, а в более удаленных положениях.

Сложноэфирная группа дезактивирует атом брома в  $\alpha$ -положении. Метил- $\alpha,\beta$ -дибромпропионат при взаимодействии с  $\text{ClF}$  в неполярной среде дает продукт замещения преимущественно по  $\beta$ -атому брома [111].



Введение в  $\alpha$ -положение заместителя, стабилизирующего карбокатионы, активирует  $\alpha$ -галоген. Поэтому метил- $\alpha,\beta$ -дибромизобутират с одним молем  $\text{ClF}$  образует смесь  $\alpha$ -F- и  $\beta$ -F-региоизомеров в отношении 3 : 1, а при действии на эту смесь еще одного моля  $\text{ClF}$  образуется метил-

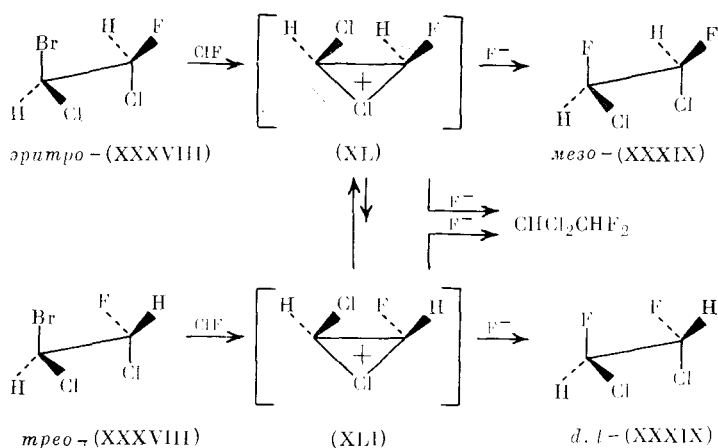
$\alpha,\beta$ -дифторизобутират (XXXVII).



Характерно, что в неполярной среде не происходит миграция метильной группы при дебромировании первичного бромида (XXXVI), тогда как при дебромировании этого соединения в среде HF метильная группа мигрирует, и образуется не вицинальный дифторид (XXXVII), а геминальный дифторид — метил- $\alpha,\alpha$ -дифторбутират [76]. Можно ожидать, что реакции заместительного фторирования, протекающие через стадию дегалогенирования, будут обладать низкой стереоселективностью.

Фторирование *эритро*- и *трео*-1-бром-2-фтор-1,2-дихлорэтанов (XXXVIII) монофторидом хлора без растворителя протекает нестереоспецифично [111] (схема 9). Из *эритро*-(XXXVIII) образуется преимущественно *мезо*-1,2-дифтор-1,2-дихлорэтан (XXXIX) (85% в смеси диастереомеров), из *трео*-(XXXVIII) — смесь равных количеств *мезо*- и *d,l*-(XXXIX).

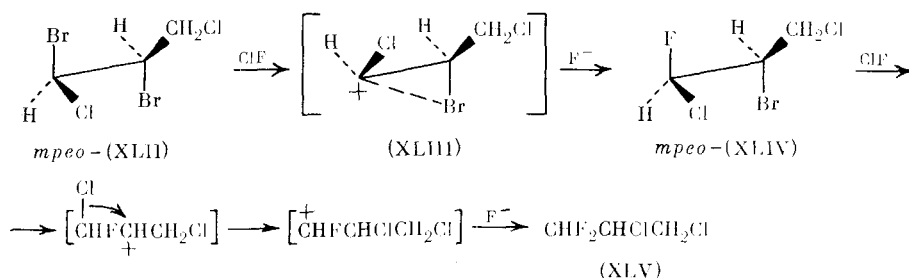
Схема 9



Преимущественное сохранение конфигурации в случае *эритро*-(XXXVIII), вероятно, объясняется стабилизацией промежуточного карбокатиона (XL) за счет взаимодействия цисондных атомов хлора и фтора (ср. гл. III, стр. 2029); в случае *трео*-(XXXVIII) такой стабилизации в карбокатионе (XLI) нет, и реакция замещения протекает нестереоселективно.

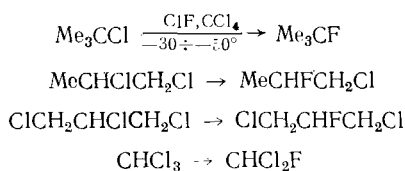
Заместительное фторирование *эритро*- и *трео*-1,2-дибром-1,3-дихлорпропанов (XLII) происходит региоспецифично по концевому атому брома и преимущественно (85—90%) с сохранением конфигурации, что объясняется, по-видимому, образованием бромониевого иона (XLIII) в результате участия соседнего атома брома, удерживающего конфигурацию карбокатиона (схема 10).

Схема 10



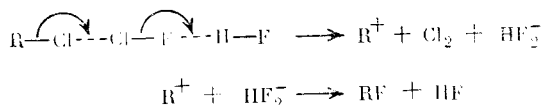
При действии второго моля  $\text{ClF}$  на 2-бром-1,3-дихлор-1-фторпропан (XLIV) дебромирование сопровождается миграцией атома хлора, поэтому единственным продуктом фторирования оказывается гемминальный дифторид (XLV).

Монофторид хлора без специальных катализаторов может замещать атомы хлора на фтор в таких соединениях, которые при отщеплении  $\text{Cl}^-$  дают достаточно устойчивые карбокатионы [113]. Реакции такого рода происходят при пропускании  $\text{ClF}$  в соответствующий субстрат или его раствор в инертном растворителе при температуре  $-50 \div -10^\circ$ . Таким способом легко фторируются *трет*-бутилхлорид, 1,2-дихлорпропан, 1,2,3-трихлорпропан с выходами, близкими к количественным. Даже хлороформ в значительной степени фторируется в этих условиях.

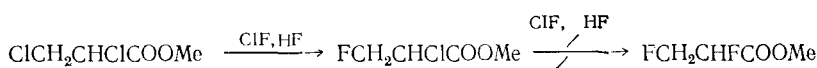


Приведенные примеры показывают высокую селективность фторирования: первичные атомы хлора не затрагиваются. Для более глубокого фторирования требуется активация  $\text{ClF}$  фтористым водородом или кислотами Льюиса [113].

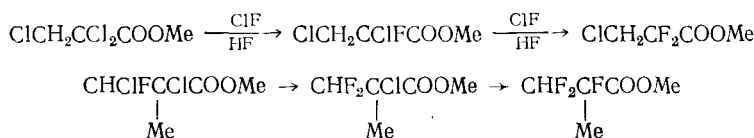
Монофторид хлора в среде безводного фтористого водорода легко замещает хлор в органических хлорпроизводных на фтор при температурах  $-60 \div 10^\circ$ . Реакция протекает легко при пропускании газообразного  $\text{ClF}$  в раствор или перемешиваемую эмульсию хлорпроизводного в  $\text{HF}$ .



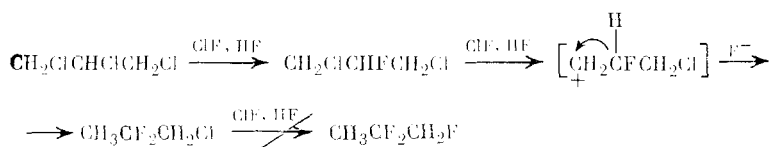
Эта реакция имеет такое же ограничение, как замещение брома на фтор: атом хлора группы  $\text{CHCl}$  в  $\alpha$ -положении к карбалкоксильной группе не замещается. При действии одного моля  $\text{ClF}$  на моль метилдихлорпропаноата замещается только  $\beta$ -атом хлора.



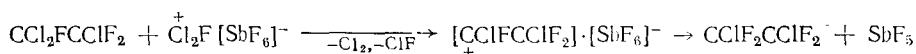
При пропускании второго моля  $\text{ClF}$  атом хлора в  $\alpha$ -положении не затрагивается, а электрофильная атака  $\text{ClF}$  направляется на кислород карбонильной группы (см. стр. 2046). Введение в  $\alpha$ -положение заместителей, стабилизирующих карбокатионы, способствует замещению  $\alpha$ -атома хлора на фтор.



Фтористый водород как среда при заместительном фторировании способствует гидридным перемещениям с образованием более устойчивых карбокатионов. При взаимодействии 1,2,3-трихлорпропана с одним молем  $\text{ClF}$  селективно замещается центральный атом хлора, а последующая атака на первичный атом хлора в 1,3-дихлор-2-фторпропане сопровождается гидридным перемещением. В результате образуется единственный продукт — 1-хлор-2,2-дифторпропан, дальнейшее замещение атома хлора в котором в этих условиях не происходит.

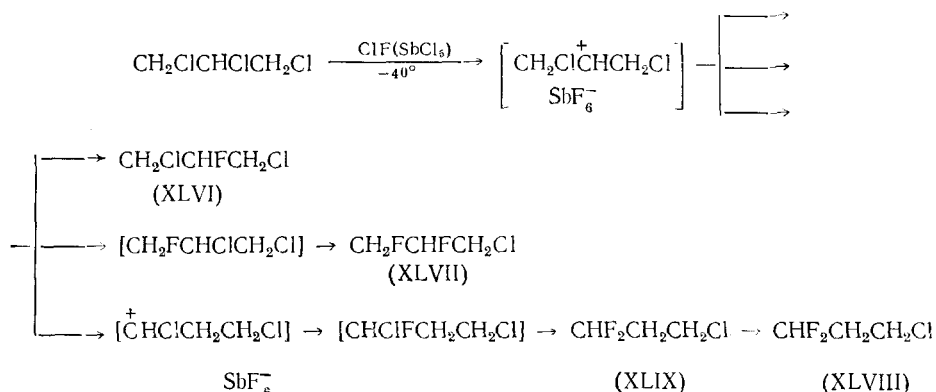


Каталитические количества галогенидов сурьмы (V) (3—5%) усиливают фторирующее действие монофторида хлора в неполярной среде [113]. Это, вероятно, объясняется образованием гексафторантимоната дихлорфторония [114], электрофильная активность хлора в котором настолько велика, что этот комплекс способен фторировать фреон-113 во фреон-114 при температуре  $-40 \div -60^\circ$



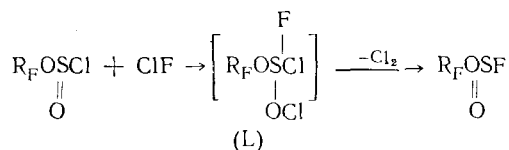
Заместительное фторирование монофторидом хлора, катализируемое солями сурьмы, протекает менее селективно, чем фторирование без катализатора или с использованием системы ClF—HF. Так, из 1,2,3-трихлорпропана с эквимольным количеством ClF в присутствии 5% SbCl<sub>5</sub> наряду с основным продуктом — 1,3-дихлор-2-фторпропаном (XLVI) — получены также значительные количества 3-хлор-1,2-дифторпропана (XLVII), 3-хлор-1,1-дифторпропана (XLVIII), 3-хлор-1,1,1-трифторпропана (XLIX) и 1,1,3-трифторпропана (XLIX) (схема 11).

Схема 11



Фторирование монофторидом хлора имеет, таким образом, широкие препаративные возможности для направленного синтеза различных моно- и полифторидов при варьировании температурного режима реакции и катализирующих добавок.

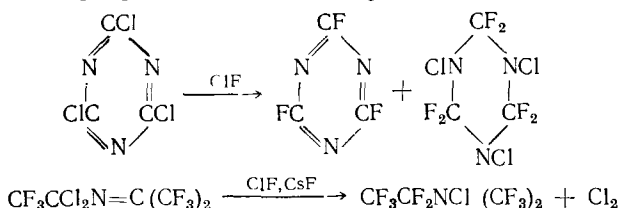
Монофторид хлора способен замещать также хлорангидридный хлор в перфторалкилхлорсульфатах [115].



Поскольку такое замещение не происходит при действии фторидов щелочных металлов при высоких температурах, можно предположить, что эта реакция происходит путем электрофильного присоединения ClF к группе S=O и последующего дехлорирования гипохлорита (L).

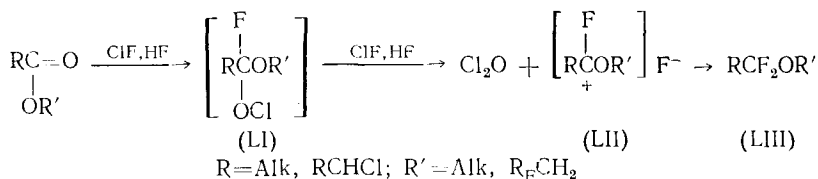
Предполагают, что аналогичное хлорфторирование с последующим дехлорированием происходит при фторировании цианурхлорида, гексахлормеламина [116], гексахлорбутадиена [117] и некоторых хлор-

содержащих полифторалкилиминов [89] монофторидом хлора.



## 5. Превращение карбонильной группы в дифторметиленовую

При действии монофторида хлора на раствор сложного эфира в безводном фтористом водороде в интервале температур от  $-70$  до  $-20^\circ$  гладко происходит замещение кислорода карбонильной группы с образованием дифторметиленовой группы [118]. Вероятно, вначале происходит известная реакция присоединения  $\text{ClF}$  по карбонильной группе с образованием гипохлорита (LI) (см. стр. 2037). При дальнейшем взаимодействии с  $\text{ClF}$  происходит, по-видимому, электрофильное элиминирование группы  $\text{ClO}$  и образуется устойчивый карбкатион (LII), который, захватывая анион фтора, превращается в  $\alpha, \alpha$ -дифторэфир (LIII).



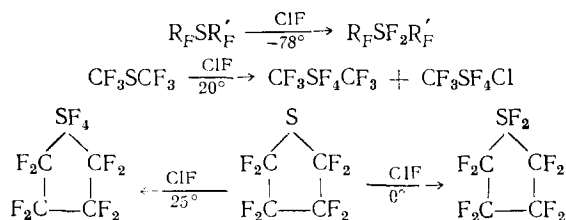
Требования к устойчивости промежуточного иона (LII) настолько велики, что введение в  $\alpha$ -положение к карбонилу двух электроноакцепторных заместителей препятствует реакции. Например, группировку  $\text{RCF}_2\text{COO}$  в этих условиях не удается превратить в  $\text{RCF}_2\text{CF}_2\text{O}$ . Поскольку многие представители соединений типа (LIII), как, например,  $\text{MeCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ , гидролитически неустойчивы, при их выделении из реакционной системы необходимо избегать контакта с водой. Таким способом могут быть синтезированы достаточно устойчивые к гидролизу фторэфиры, например  $\text{ClCH}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ , являющиеся потенциальными анестетиками [119].

При использовании этиловых эфиров кислот в качестве субстратов наблюдается более глубокое фторирование. Этилхлорацетат при действии трех молей  $\text{ClF}$  с хорошим выходом дает 2,2,4-трифтор-1-хлор-3-оксапентан.

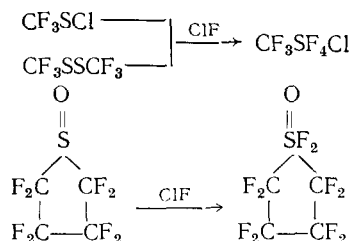


## 6. Окислительное фторирование серосодержащих соединений

Монофторид хлора легко осуществляет последовательное окисление S(II) в S(IV) и S(VI). Реакции такого рода хорошо изучены на примерах перфторированных серосодержащих соединений и обсуждены в обзорах [62, 120]. Поэтому приведем только некоторые примеры реакций, осуществленных с высокими выходами продуктов. Перфторалкилсульфиды при температуре  $-78^\circ$  гладко реагируют с  $\text{ClF}$ , образуя S,S-дифториды, а при более высокой температуре происходит дальнейшее окисление S(IV) в S(VI), сопровождающееся частичным разрывом связей C—S.



Перфторалкилсульфенилхлориды, дисульфиды и сульфоксиды также легко окисляются и фторируются в мягких условиях.



## 7. Монофторид хлора в ряду фторсодержащих реагентов с электрофильными галогенами

Рассмотренные реакции показывают, что монофторид хлора—типичный электрофильный реагент, большинство реакций которого с органическими субстратами протекает по хорошо изученным в органической химии полярным механизмам с промежуточным образованием карбокатионных интермедиатов. В целом наблюдаемые факты (ориентация присоединения по кратным связям в зависимости от электронной природы заместителей и среды, стереохимия присоединения и замещения, скелетные перегруппировки и миграции, сопутствующие этим реакциям в неполярной и полярной средах или в присутствии солей сурьмы) соответствуют предсказаниям, сделанным на основании обширного опыта химии карбокатионов. Наблюдаемые специфические особенности в отдельных реакциях не являются принципиальными, а отражают лишь влияние среды, противоиона и соседних групп на устойчивость карбокатионов.

В отличие от других галогенов ClF не склонен к гомолитическим реакциям при обычных температурах и вследствие значительной полярности связи ( $\mu=0,89$  Д) присоединяется по электрофильному механизму даже к полигалогеналкенам в среде неполярных растворителей, что приближает его по реакционной способности к такому сильному электрофилу, как фторсульфат хлора [121—125].

Несколько неожиданной оказалась высокая избирательность ClF как реагента и, как следствие, широкие препаративные возможности его использования для синтеза самых разнообразных моно- и полифторидов. Большинство родственных реагентов, содержащих электрофильный галоген—фторсульфаты хлора и брома  $\text{FSO}_2\text{OCl}(\text{Br})$  [121—125], трифторметансульфонаты хлора и брома  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCl}(\text{Br})$  [127—130], перхлорат хлора  $\text{ClO}_3\text{OCl}$  [131, 132], перфторалкилгипохлориты и перфторалкилгипохлориты  $\text{R}_f\text{OCl}(\text{F})$  [133—135], перфторацилгипохлориты и перфторацилгипохлориты [136—138] использовались в препаративных целях в основном в реакциях с полигалогенсодержащими и перфторированными соединениями. Этим реагентам, как и монофториду хлора, свойственны реакции электрофильного присоединения по кратным связям и электрофильного дебромирования и дехлорирования органических галогенпроизводных с образованием карбокатионов, которые стабилизируются захватом соответствующего нуклеофильного остатка. С помощью таких реакций получены полифторалкилфторсульфаты, трифторметансульфонаты, перхлораты, перфторалкиловые эфиры и перфторацилаты. Показано, что даже молекулярный фтор при температуре  $-78^\circ$  способен присоединяться к некоторым алкенам в среде фреонов 11 и 12 по электрофильному механизму [139].

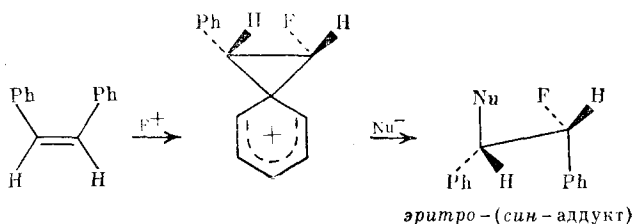
Перечисленные электрофильные реагенты исследованы в реакциях с ограниченным количеством субстратов и в различных условиях, поэтому трудно составить ряд реакционной способности электрофилов, в который входил бы также ClF. Тем не менее можно предположить, что фторсульфат хлора, трифторметансульфонат хлора и перхлорат хлора—более сильные электрофилы, чем ClF. Так, фторсульфат хлора способен



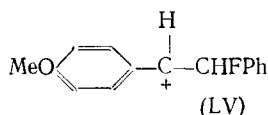
без специальных катализаторов при температурах ниже  $0^\circ$  отрывать анион хлора от дихлорэтана [123] и метилхлорацетата [140], перхлорат хлора и трифторметансульфонат хлора дебромируют соединения типа  $R_FCF_2Br$  [132, 129], тогда как монофторид хлора не реагирует с такими соединениями в указанных условиях.

Заслуживает внимания сопоставление стереохимии присоединения электрофилов со связями  $O-Cl$  и  $O-F$  и монофторида хлора к непредельным соединениям. *цис*- и *транс*-Стильбены дают преимущественно *син*-аддукты с реагентами, содержащими электрофильный фтор:  $CF_3OF$  (70—80%) [136],  $CF_3CF_2OF$  (83%) [134],  $CF_3COOF$  (100%) [137]. Конфигурации *эритро*- и *трео*- $PhCHXCHFPh$  ( $X=CF_3O$ ,  $CF_3CF_2O$ ,  $CF_3COO$ ) в цитированных работах надежно доказаны с помощью спектров ЯМР и не вызывают сомнений.

Наиболее убедительное объяснение причин *син*-присоединения этих реагентов к стильбенам состоит в том, что образующийся в результате электрофильной атаки фтора карбокатион за счет участия соседней фенильной группы по существу представляет собой фенониевый ион (LIV), последующая нуклеофильная атака которого может привести только к *син*-аддукту [134, 136, 137].



Входящий фтор как мало эффективная соседняя группа не может конкурировать с фенильным заместителем по способности образовывать мостиковый катион. Введение электронодонорных заместителей в одно из ароматических колец стильбена приводит к снижению *син*-стереоспецифичности электрофильного фторирования, так как при этом интермедиат представляет собой открытый карбениевый ион (LV), атака которого нуклеофилом



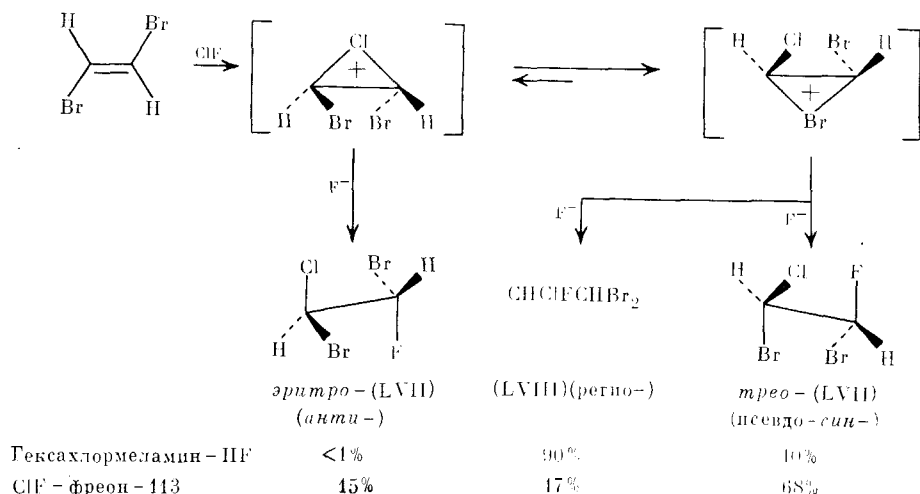
равновероятна с обеих сторон. Стереохимию присоединения этих электрофильных реагентов к алифатическим олефинам не исследовали, но изучали присоединение трифторметансульфонатов хлора и брома к *цис*- и *транс*-дифторэтиленам, а также к *транс*-дихлорэтилену [128]. Установлена полная стереоспецифичность присоединения: из каждого олефина получено только по одному диастереомеру. Для полученных аддуктов (*эритро*- и *трео*- $CF_3SO_2OCHFCNFCI$  (LVI), а также одного диастереомера  $CF_3SO_2OCHClCHClBr$ ) вычислены параметры спектров ЯМР. Показано, что диастереомерные 2-хлор-1,2-дифторэтилтрифторметансульфонаты (LVI) имеют существенно отличающиеся винциальные константы спин-спинового взаимодействия  $^3J_{FF}$  19,5 и 25,5 Гц. На основании умозрительного рассмотрения конформаций каждого диастереомера сделано отнесение их конфигураций: *трео*-(LVI) приписана величина  $J_{FF}$  25,5 Гц, *эритро*-(LVI) 19,5 Гц. Отнесение конфигураций эфиров (LVI) как *син*-аддуктов, а также предложенный механизм согласованного *син*-присоединения трифторметансульфонатов хлора и брома к 1,2-дигалогенэтиленам [128] представляются весьма сомнительными.

Действительно,  $ClF$ , менее эффективный электрофильный реагент, как установлено [107], присоединяется к подобным непредельным соединениям по двухстадийному электрофильному механизму с образованием преимущественно *анти*-аддуктов (ср. табл. 4). Кроме того, как по-

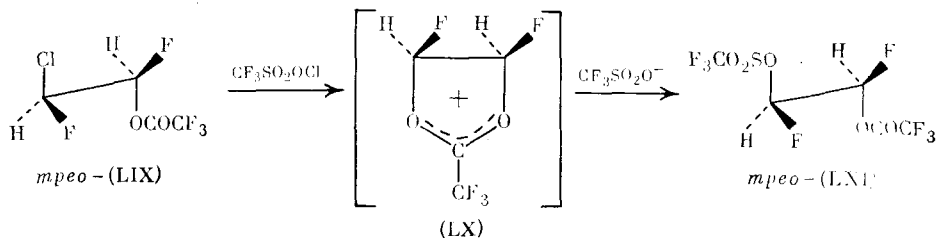
казано в работах [111, 141] для диастереомерных алканов *d*-, *l*-, и мезо-CHClFCHClF, величины констант  $^3J_{FF}$  равны соответственно 20,8 и 26,2 Гц, а для *d,l*- и мезо-(CHFCOOMe)<sub>2</sub>—9,1 и 13,9 Гц. Таким образом, характер изменения величины константы  $^3J_{FF}$  в зависимости от конфигурации противоположен тому, который предполагается для *трео*- и *эритро*- (LVI) [128].

Если в молекуле субстрата присутствуют заместители, конкурирующие с выходящим галогеном за карбокатионный центр, подобно фенильному заместителю в стильбенах, то при электрофильном присоединении ClF к таким субстратам наряду с *анти*-аддуктами образуются *син*-аддукты [142]. При хлорфторировании *Z*- и *E*-1,2-дибромэтиленов участие атомов брома выражено настолько сильно, что в случае хлорфторирования *E*-олефина системой гексахлормеламиш — HF в основном образуется региоизомер (LVIII), наряду с псевдо-*син*-аддуктом — *трео*- (LVII) (90 и 10% в смеси изомеров, схема 12). Хлорирование этого алкена монофторидом хлора в среде фреона-113 протекает нерегио- и нестереоселективно, но псевдо-*син*-аддукт — *трео*- (LVII) преобладает в смеси изомеров.

Схема 12



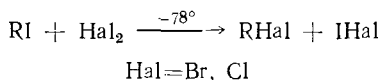
Поэтому сомнительно, чтобы в случае присоединения трифторметансульфонатов хлора и брома к 1,2-дифтор- и 1,2-дихлорэтиленам [128] имело место стереоспецифическое *син*-присоединение, поскольку входящие галогены — более эффективные соседние группы, чем имеющиеся в молекулах алкенов заместители. Замещение атомов хлора на трифторметансульфонатную группу при действии трифторметансульфоната хлора на *эритро*- и *трео*-2-хлор-1,2-дифторэтил-1-трифторацетаты (LIX), вероятно, действительно происходит с сохранением конфигурации [129], но не вследствие циклического синхронного замещения, а потому, что имеющаяся в молекулах (LIX) — трифторацетатная группа удерживает конфигурацию карбокатиона (LX).



Можно ожидать, что при отсутствии в субстрате соседних групп, удерживающих конфигурацию карбокатиона, замещение галогенов на три-

фторметансульфонатную группу будет протекать нестереоспецифично (ср. стр. 2043).

Реакции электрофильного элиминирования галогена свойственны не только упомянутым гетероатомным реагентам с электрофильными галогенами, но также молекулярным хлору, бром и монохлориду иода при взаимодействии с алкилиодидами в среде инертных растворителей при температурах  $-78 \div 25^\circ$  [143–145].

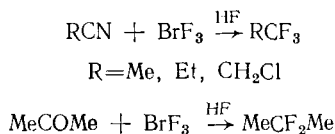


Реакции предшествует образование комплекса алкилиодида с галогеном, при распаде которого образуется карбкатион, захватывающий галогенид-анион. Типичные карбкатионные перегруппировки, сопровождающие замещение, подтверждают этот механизм. На примере реакции оптически активного 2-иодоктана с  $\text{Br}_2$  и  $\text{Cl}_2$  показано, что замещение протекает преимущественно с обращением конфигурации [143].

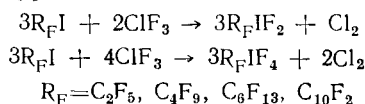
#### V. ФТОРИРОВАНИЕ ПОЛИФТОРИДАМИ ГАЛОГЕНОВ И ИХ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ КОМПЛЕКСАМИ

Полифториды галогенов чрезвычайно опасны в обращении [1–4]. Трифторид хлора зажигает дерево, пластмассу и даже бетон, при контакте с обычными органическими растворителями при  $-100^\circ$  вызывает взрыв [146]. Трифторид брома несколько менее опасен. Тем не менее при обычных температурах он взрывообразно реагирует даже с хлоруглеродами, пентафторид иода не так агрессивен. Лишь высокофторированные фреоны можно достаточно безопасно смешивать с полифторидами галогенов при умеренных температурах. Многочисленные попытки использовать полифториды галогенов для направленного синтеза органических фторидов привели исследователей к заключению, что общим недостатком всех этих реагентов является то, что они совершенно неизбирательны и дают очень сложную смесь продуктов [1, 2, 147]. Это на некоторое время уменьшило интерес к полифторидам галогенов. Однако в последние годы полифториды галогенов и их комплексы вновь привлекли к себе внимание как фторирующие агенты.

Запатентованы способы получения N-бромперфторпиперидина [148] действием  $\text{BrF}_3$  на трихлоргексафторпиперидин при  $-50^\circ$ , а также изомерных октабромтетрафторциклогексанов  $\text{C}_6\text{F}_8\text{Br}_4$  действием  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{IF}_5$  или  $\text{IF}_7$  в среде брома на гексабромбензол при температуре  $-10 \div 60^\circ$  [149] с высокими выходами. При действии  $\text{BrF}_3$  в безводном HF на некоторые нитрилы при температуре  $-20 \div -15^\circ$  с высокими выходами получены соответствующие трифторметилалканы [150]. В этих же условиях из ацетона получен 2,2-дифторпропан (93%).



Метилэтилкетон и метилизопропилкетон реагируют с трифторидом брома в HF с разрывом углеродной цепи. При действии трифторида хлора или брома, пентафторида брома, элементарного фтора на перфторалкилиодиды в среде перфторгексана или без растворителей при температурах  $-60 \div -80^\circ$  получены дифториды и тетрафториды перфторалкилиодидов. Условия синтеза и свойства продуктов детально описаны в работе [146]. Пентафторид иода неэффективен в этой реакции, с  $\text{ClF}_3$  реакции протекают по уравнениям.



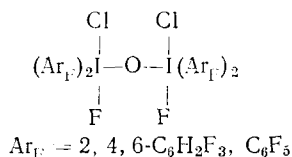
При использовании элементарного фтора одновременно образуются три продукта



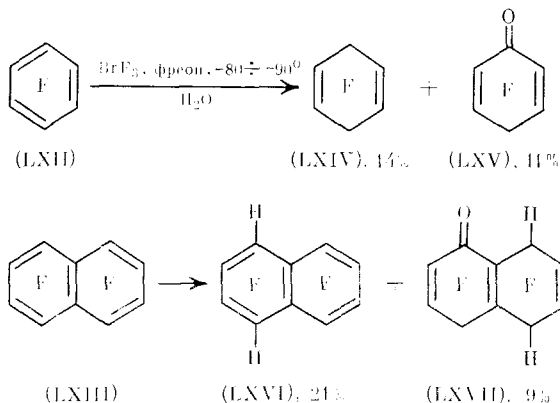
Свежеполученные перфторалкилидидифториды — низкоплавкие твердые вещества; при стоянии они превращаются в нерастворимые, неплавкие продукты, которым на основании рентгеноструктурного анализа приписано строение  $\text{R}_2\text{I}^+\text{Y}^-$ , где Y может быть  $\text{IF}_4^-$ ,  $\text{IF}_5^-$ ,  $\text{IF}_6^-$ . Предложен метод получения диарилбромониевых солей общей формулы  $(\text{XC}_6\text{H}_4)_2\text{Br}^+\text{BF}_4^-$  действием  $\text{BrF}_3$  и эфира трехфтористого бора на арены [151], ртутьорганические соединения [152] или тетраарилстаннаны [153] в среде метиленхлорида и ацетонитрила при  $-70^\circ$ .

Интересные результаты получены при действии комплексов фторидов галогенов на полифторароматические соединения [154—157]. Нефторированные арены при действии таких комплексов разлагаются и осмоляются [154].

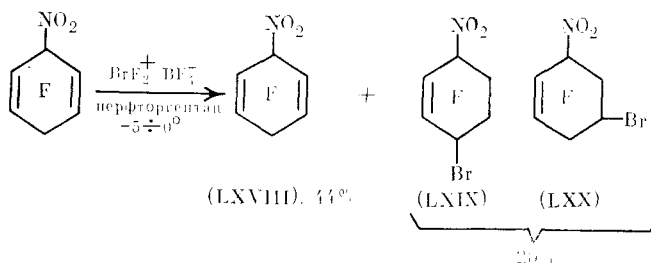
Гексафторбензол и пентафторбензол не реагируют с  $\text{IF}_5$  даже при  $120^\circ$ . При взаимодействии трифторбензола и пентафторбензола с солями типа  $\text{IF}_4^+\text{SbF}_6^-\text{Cl}_{6-n}$  в  $\text{HF}$ ,  $\text{IF}_5$  или  $\text{SO}_2\text{FCl}$  при  $15-50^\circ$  с последующим гидролизом реакционной смеси получены ароматические соединения пятивалентного пода —  $\mu$ -оксотетракис(полифторарил)дифтордихлориды



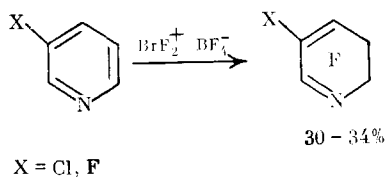
Трифторид брома реагирует с пентабромбензолом в среде фреона-114 или  $\text{SO}_2\text{ClF}$  с образованием пентафторбромбензола (27%); гексафторбензол (LXII) в аналогичной реакции дает после гидролиза перфтор-1,4-циклогексадиен (LXIV) и гексафтор-2,5-циклогексадиен-1-он (LXV); из октофторнафталина (LXIII) образуются перфтор-1,4-дигидронафталин (LXVI) и 1-кетоктофтор-5,8-дигидронафталин (LXVII) [155].



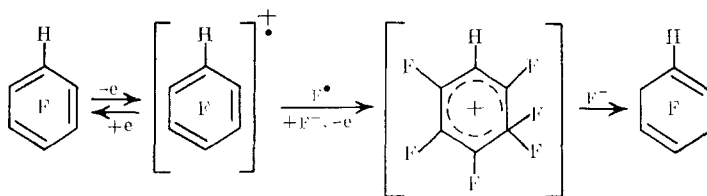
Октафтортолуол и 4-Н-гептафтортолуол в этих условиях с  $\text{BrF}_3$  не реагируют, а нитропентафторбензол и пентафторпиридин не реагируют и при  $20-30^\circ$ . Однако эти соединения реагируют с тетрафторборатом дифторбромония  $\text{BrF}_2^+\text{BF}_4^-$  при температурах  $-80 \div 0^\circ$ . Нитропентафторбензол превращается при этом в 1-нитрогептафтор-1,4-циклогексадиен (LXVIII) и смесь 1-нитро-4(5)-бромоктофторциклогексенов-2 (LXIX), (LXX).



Фторирование 3-галогензамещенных пиридинов этим комплексом региоспецифично приводит к сопряженным 3-замещенным перфтор-1-аза-1,3-циклогексадиенам.



Подобное исследование поведения полифторароматических соединений по отношению к  $\text{BrF}_3$  и  $\text{BrF}_2^+$  привело авторов работы [155] к заключению, что эти реагенты мало различаются по электрофильности, но катион  $\text{BrF}_2^+$  является значительно более сильным окислителем. Приведены доводы в пользу того, что реакция фторароматических соединений с трифторидом брома и его комплексами происходит путем одноэлектронного окисления ароматических углеводородов в образовании катион-радикалов и последующим их фторированием [155—157].



Как показано в работе [158], по аналогичному механизму полифторарены фторируются фторидом ксенона в среде  $\text{HF}$  и комплексами фторида ксенона.

\* \* \*

Из рассмотренного материала следует, что фториды галогенов представляют собой перспективные фторирующие агенты, пригодные для синтеза важных в практическом отношении фторорганических продуктов. Развитие органического синтеза на базе этих реагентов только начинается.

Наибольший интерес с точки зрения препаративных возможностей представляет, по нашему мнению, монофторид хлора. Особенно это относится к реакциям заместительного фторирования органических бром- и хлорпроизводных. При фторировании таких соединений фтористым водородом отходами являются галогенводороды, утилизация которых представляет непростую задачу. В реакциях фторирования с помощью  $\text{ClF}$  побочные продукты — молекулярные галогены могут быть использованы в синтезе исходных субстратов.

В отличие от большинства других фторирующих агентов, монофторид хлора обладает уникальной способностью путем заместительного фторирования последовательно вводить в органическую молекулу один, два и более атомов фтора. В этом заключается еще одно преимущество этого интересного реагента.

Безусловный интерес представляют и теоретические аспекты реакций моно- и полифторидов галогенов. Монофторид хлора и родственные

ему соединения типа  $\text{HalY}$ , где  $\text{Y}$  — остаток сильной кислоты, не только присоединяются по кратным связям, но и отщепляют галогены от органических галогенпроизводных в мягких условиях по электрофильному механизму, что обычно не свойственно большинству других электрофильных реагентов (например,  $\text{HHal}$ ,  $\text{RSHal}$  и т. д.). Эта группа реагентов не подпадает под классификацию электрофилов, предусматривающую разделение их на две категории — сильные и слабые — в зависимости от того, происходят ли при их присоединении по связи  $\text{>C=C<}$  скелетные перегруппировки или нет [159].

По-видимому, нет необходимости в подобной обобщенной классификации всех электрофильных реагентов. Реакции карбкатионов, протекающие на второй стадии электрофильных процессов, связаны только с особенностями строения этих интермедиатов и с их склонностью к перегруппировкам в тех или иных конкретных условиях.

Недвусмысленное доказательство двухстадийного механизма присоединения  $\text{ClF}$  к большинству непредельных соединений в неполярной среде [108] не позволяет согласиться с выводом о межмолекулярном взаимодействии исходных молекул без превращения промежуточно образующихся молекулярных комплексов в карбкатионы в неполярных средах [160]. Этот вывод сделан авторами работы [160] на основании теоретического рассмотрения механизма реакций электрофильного присоединения с позиций сохранения орбитальной симметрии.

Можно ожидать, что в ближайшем будущем фториды галогенов займут свое место как в промышленном синтезе фторорганических продуктов, так и в теоретической органической химии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Масгрейв У. В кн.: Успехи химии фтора, т. I—II. М.—Л.: Химия, 1964, с. 41.
2. Николаев Н. С., Суховерхов В. Ф., Шишков Ю. Д., Аленчикова И. Р. Химия галогенных соединений фтора. М.: Наука, 1968.
3. Christie K. O. IUPAC XXIV Int. Congr. Pure Appl. Chem., 1974, № 4, p. 115.
4. Шеннард У., Шарпс К. Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972, с. 109, 388.
5. Исикава Н., Кобаяси Е. Фтор. Химия и применение. М.: Мир, 1982, с. 75.
6. Богуславская Л. С. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 1591.
7. Domange L., Heuforjer S. Compt. rend., 1948, t. 226, p. 920.
8. Gambaretto G. P., Napoli M. J. Fluor. Chem., 1976, t. 7, p. 569.
9. Schmitz H., Schumacher H. Z. Naturforsch., 1947, B. 2a, S. 362.
10. Петров Ю. И., Мухометшин Ф. М., Степухович А. Д. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 1347.
11. Schmitz H., Schumacher H. Z. Naturforsch., 1947, B. 2a, S. 359.
12. Gambardella M. A., Jache A. W., Kongpricha S. Пат. США 3446592 (1969); РЖХим, 1970, 15Л258.
13. Jache A. W., Pitts J. J. Пат. США 3451775 (1969); РЖХим, 1970, 15Л244.
14. Smith D. F. Science, 1963, v. 141, p. 1039.
15. Gatti R., Krecer R. L., Sicre J. E., Schumacher H. J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 28, p. 655.
16. Ruff O., Braida A. Z. anorg. Chem., 1933, B. 214, S. 81.
17. Ruff O. Angew. Chem., 1933, B. 47, S. 739.
18. Frey R. A., Redington R. L., Aljibury A. L. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 344.
19. Christie K. O., Curtis E. C., Pilipovich D. Spectrochim. Acta, 1971, v. 27A, p. 231.
20. Stein L. Halogen Chemistry, v. 1. New York: Academic Press, 1967, p. 133.
21. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 134.
22. Selig H., Holzman H. Israel J. Chem., 1969, v. 7, p. 417.
23. Hyman H. H., Surlis T., Quartermann L. A., Popov A. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 2038.
24. Cyr T., Brownstein S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1977, v. 39, p. 2143.
25. Olah G. A., Nojima M., Kerekes J. Synthesis, 1973, p. 780.
26. Olah G. A., Welch J. T., Vankar Y. D., Nojima M., Kerekes J., Olah J. A. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 3872.
27. Мельникова Н. Б., Ясман Я. Б., Богуславская Л. С., Карташов В. Р. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 2026.
28. Hall L. D., Manville J. F. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 361.
29. Hall L. D., Jones D. L. Ibid., 1973, v. 51, p. 2902.
30. Eckes L. E., Panack M. Synthesis, 1978, p. 217.
31. Богуславская Л. С., Морозова Т. В., Воронин А. П. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 1442.
32. Hamman S., Beguin C. G. J. Fluor. Chem., 1979, v. 13, p. 163.
33. Bose A. K., Das K. G., Funke P. T. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 1202.

34. Богуславская Л. С. и др. Ж. орг. химии, 1969, т. 5, с. 1932.
35. Zupan M., Poliak A. J. Chem. Soc., Perkin. Trans. I., 1976, p. 971.
36. Weber F., Giese H., Westphal N. Z. Chem., 1975, B. 15, S. 475.
37. Богуславская Л. С., Воронин А. П., Яровых К. В., Синееков А. П. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 257.
38. Pattison F. L. M., Peters D. A. V., Dean F. H. Canad. J. Chem., 1965, v. 43, p. 1689.
39. Богуславская Л. С., Мельникова Н. Б., Воронин А. П., Карташов В. Р. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 1401.
40. Dean F. H., Pattison F. L. M. Canad. J. Chem., 1965, v. 43, p. 2465.
41. Богуславская Л. С., Чернов А. Н., Кром Е. Н. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 1640.
42. Craig N. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 4520.
43. Henderson G. S., Gajar A. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 3834.
44. Kent P. W., Robson F. O., Welsh V. A. J. Chem. Soc., 1963, p. 3273.
45. Kent P. W., Barnett J. E. G. Ibid., 1964, p. 6196.
46. Wood K. B., Kent P. W., Fisher D. Ibid., 1966, p. 912.
47. Kent P. W., Freeman M. R. Ibid., 1966, p. 910.
48. Hall L. D., Jones D. L., Manville J. F. Chem. Ind. (London), 1967, p. 1787.
49. Dean F. H., Marschall D. R., Warnhoff E. W., Pattison F. L. M. Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 2279.
50. Gregorovic A., Zupan M. Czechosl. Chem. Commun., 1977, v. 42, p. 3192.
51. Лимасова Т. И., Румянцева А. Г., Коллегова М. И., Черняховская С. Г., Бегус Е. И., Бархаш В. А. Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 750.
52. Dear B. E. A. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 1703.
53. Zupan M. Synthesis, 1976, p. 473.
54. Chambers R. D., Musgrave W. R., Savari J. Proc. Chem. Soc., 1961, p. 113.
55. Chambers R. D., Musgrave W. R., Savari J. J. Chem. Soc., 1961, p. 3779.
56. Lo E. S., Readio J. D. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 2051.
57. Юминов В. С., Пушкина Л. Н., Соколов С. В. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 375.
58. Pews R., Garth D. Пат. США 3651155 (1972); РЖХим, 1972, 24Н122.
59. Quarterman L. A., Hyman H. H., Katz J. J. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 912.
60. Devis R. A., Larsen E. R. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 3478.
61. Rozen S., Brand M. A. Tetrahedron Letters, 1980, v. 27, p. 4543.
62. Schack C. J., Christie K. O. Israel J. Chem., 1978, v. 17, p. 20.
63. Кнузняц И. Л., Герман Л. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1065.
64. Hamersma J. W., Caserio F. F. Пат. США 3712913 (1973); РЖХим, 1974, 1Н15.
65. Heasley V., Shelhammer D. F., Gipe R. K., Wiese H. C., Oakes M. L. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 4133.
66. Богуславская Л. С. и др. Ж. орг. химии, 1969, т. 5, с. 11.
67. Богуславская Л. С. и др. Там же, 1972, т. 8, с. 1147.
68. Богуславская Л. С., Буловятова А. Б. Там же, 1971, т. 7, с. 443.
69. Богуславская Л. С. и др. Там же, 1971, т. 7, с. 1338.
70. Богуславская Л. С., Этлис В. С. Там же, 1971, т. 7, с. 1811.
71. Boguslavskaja L. S., Melnikova N. B., Voronin A. P., Kartashov V. R. J. Fluor. Chem., 1978, v. 12, p. 257.
72. Аронович Д. А., Богуславская Л. С., Трофимов Н. Н., Воронин А. П. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 695.
73. Богуславская Л. С. и др. Там же, 1974, т. 10, с. 2067.
74. Богуславская Л. С. и др. Там же, 1972, т. 8, с. 1139.
75. Богуславская Л. С., Яровых К. В., Синееков А. П. Там же, 1973, т. 9, с. 231.
76. Чуваткин Н. Н., Морозова Т. В., Богуславская Л. С. Там же, 1983, т. 19, с. 1107.
77. Christie K. O. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1220.
78. Schack C. J. Ibid., 1967, v. 6, p. 1938.
79. Schack C. J., Maya W. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 2902.
80. Joung D. E., Anderson J. R., Gould D. E., Fox W. B. Ibid., 1970, v. 92, p. 2313.
81. Majid A., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 2710.
82. Ratchlife C. T. и др. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3886.
83. Walker N., Des Marteau D. D. Ibid., 1975, v. 97, p. 13.
84. Schack C. J., Christie K. O. J. Fluor. Chem., 1978, v. 12, p. 325.
85. Кром Е. Н., Чуваткин Н. Н., Богуславская Л. С., Карташов В. Р. Авт. свид. СССР 789503 (1980); РЖХим, 1981, 14Н20.
86. Katsuhara J., Des Marteau D. D. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1035.
87. Bougon M., Carles M., Aubert J. Compt. rend., 1967, t. 265C, p. 179.
88. Gambaretto G. P., Napoli M. J. Fluor. Chem., 1976, v. 7, p. 569.
89. Peterman K. E., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 1223.
90. Clifford A. F., Zailenga G. R. Ibid., 1969, v. 8, p. 979.
91. Schack C. J., Wilson R. D. Ibid., 1970, v. 9, p. 311.
92. Schack C. J. и др. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 2907.
93. Ju S. I., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 14.
94. Молдавский Д. Д., Темченко В. Г. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, с. 1393.
95. Sprenger G. U., Wright K. J., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 2800.
96. Swindell R. F., Laborowski R. M., Shreeve J. M. Ibid., 1971, v. 10, p. 1635.
97. Kirchmeier R. J., Lasouris U. L., Shreeve J. M. Ibid., 1975, v. 14, p. 592.
98. Gould D. E., Anderson L. R., Joung D. E., Fox W. B. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 1310.
99. Veyre R., Quenault M., Eyraud C. Compt. rend., 1969, t. 268C, p. 1480.
100. Мухаметишин Ф. М. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 1261.

101. Kirchmeier R. I., Sprenger G. N., Shreeve J. M. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1975, v. 11, p. 699.
102. Hynes J. B., Austin T. E. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 488.
103. Joung D. E., Anderson I. R., Fox W. B. Chem. Commun., 1970, p. 395.
104. Peterman K. E., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 2705.
105. Gambaretto G. P. Chimica e Industria, 1973, v. 55, p. 18.
106. Gambaretto G. P., Napoli M. Gazz. chim. ital., 1974, v. 104, p. 1291.
107. Богуславская Л. С., Чуваткин Н. Н., Пантелеева И. Ю., Терновской Л. А., Кром Е. Н. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 2525.
108. Богуславская Л. С., Чуваткин Н. Н., Пантелеева И. Ю. Там же, 1982, т. 18, с. 2082.
109. Молдавский Д. Д., Темченко В. Г. Там же, 1973, т. 9, с. 673.
110. Рохлин Е. М., Абдуганиев Е. Г., Утебаев У. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1177.
111. Богуславская Л. С., Чуваткин Н. Н., Пантелеева И. Ю., Терновской Л. А. Ж. орг. химии, 1982, т. 18, с. 938.
112. Морозова Т. В., Чуваткин Н. Н., Пантелеева И. Ю., Богуславская Л. С. Там же, 1984, т. 20, с. 1379.
113. Чуваткин Н. Н., Пантелеева И. Ю., Богуславская Л. С. Там же, 1982, т. 18, с. 946.
114. Gillespie R. I. IUPAC XXIV Int. Congr. Pure Appl. Chem., 1974, № 4, p. 143.
115. De Marco R. A., Kovasina T. A., Fox W. B. J. Fluor. Chem., 1975, v. 6, p. 93.
116. Shaw G. C., Seaton D. L., Bissel E. R. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 4765.
117. Muray J. J. Chem. Soc., 1959, p. 1884.
118. Богуславская Л. С. Ж. орг. химии, 1982, т. 18, с. 222.
119. Filler R. Fluorine-Containing Drugs. London — Chichester: 1979, p. 123.
120. Shreeve J. M. Acc. Chem. Res., 1973, v. 6, p. 387.
121. Фокин А. В., Николаева А. Д., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Прошин Н. А., Кузнецова Л. Д. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 1000.
122. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Посевина К. И., Потарина Т. М., Вереникин О. В. Там же, 1980, с. 2369.
123. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кузнецова Л. Д., Кротович И. Н. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 1258.
124. Fokin A. V., Studnev Ju. N., Rapkin A. I. J. Fluor. Chem., 1981, v. 18, p. 553.
125. Schack C. J., Christie K. O. Ibid., 1980, v. 16, p. 63.
126. Schack C. J., Christie K. O. Ibid., 1979, v. 14, p. 519.
127. Katsuhara J., Des Marteau D. D. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1039.
128. Katsuhara J., Des Marteau D. D. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 2441.
129. Katsuhara J., Des Marteau D. D. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2681.
130. Walker N., Des Marteau D. D. Ibid., 1975, v. 97, p. 13.
131. Schack C. J., Pilipovich D., Hon J. F. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 897.
132. Schack C. J., Pilipovich D., Christie K. O. Ibid., 1975, v. 14, p. 145.
133. Anderson L. R., Joung Q. E., Gould D. E., Juurik-Hogan R., Hulchterlein D., Fox W. B. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 3730.
134. Lerman O., Rozen S. Ibid., 1980, v. 45, p. 4122.
135. Rozen S., Menahem J. Tetrahedron Letters, 1979, p. 725.
136. Barton D. H. R., Hesse R. H., Jackman G. P., Ogunkoya L., Pechet M. M. J. Chem. Soc., 1974, p. 739.
137. Rozen S., Lerman O. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 672.
138. Rozen S., Lerman O., Kol M. Chem. Commun., 1981, p. 443.
139. Merritt R. F. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 609.
140. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кротович И. Н., Кузнецова Л. Д., Вереникин О. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 806.
141. Hudlicky M. J. Fluor. Chem., 1979, v. 14, p. 189.
142. Богуславская Л. С., Терновской Л. А. Ж. орг. химии, 1983, т. 19, с. 1881.
143. Beringer F. M., Schultz H. S. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 77, p. 5533.
144. Keefer R. M., Andrews L. J. Ibid., 1953, v. 75, p. 543.
145. Keefer R. M., Andrews L. J. Ibid., 1954, v. 76, p. 253.
146. Rondstvedt C. S. Ibid., 1969, v. 91, p. 3054.
147. Барбер А. К., Белф Л. И., Бэкстон М. В. В кн.: Успехи химии фтора, т. III—IV. Л.: Химия, 1970, с. 134.
148. Мазалов С. А., Соколов С. В. Авт. свид. СССР 172816 (1965); РЖХим, 1966, 23Н280.
149. Pews R. G., Davis P. A. Пат. США 3651155 (1972); РЖХим, 1972, 24Н122.
150. Stevens T. E. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 1627.
151. Несмеянов А. Н., Ванчиков А. Н., Лисичкин И. Н., Хрущева Н. С., Толстая Т. П. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, с. 652.
152. Несмеянов А. Н., Ванчиков А. Н., Лисичкина И. Н., Лазарев В. В., Толстая Т. П. Там же, 1980, т. 255, с. 1136.
153. Несмеянов А. Н., Ванчиков А. Н., Лисичкина И. Н., Грушин В. В., Толстая Т. П., Там же, 1980, т. 255, с. 1386.
154. Бардин В. В., Фурин Г. Г., Якобсон Г. Г. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 1256.
155. Бардин В. В., Фурин Г. Г., Якобсон Г. Г. Там же, 1981, т. 17, с. 999.
156. Bastock T., Hartley M., Pedler A., Tallow J. J. Fluor. Chem., 1975, v. 6, p. 331.
157. Bastock T., Pedler A., Tallow J. Ibid., 1976, v. 8, p. 11.
158. Бардин В. В., Фурин Г. Г., Якобсон Г. Г. Ж. орг. химии, 1982, т. 18, с. 604.
159. Zefirov N. S., Sadovaja N. K., Maggeratov A. M., Bodrikov I. V., Kartashov V. R. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 2948.
160. Иоффе И. А. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 1126.