

УДК 547.221+547.288

## ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ИМИНЫ

*Фокин А. Е., Коломиец А. Ф., Басильев Н. В.*

Обобщены сведения о методах синтеза, некоторых физико-химических свойствах и реакционной способности фторсодержащих иминов известных типов, рассмотрены закономерности изменения их свойств, обусловленные эффектами атомов фтора и полифторсодержащих заместителей у связи  $C=N$ . Обсуждены теоретические и прикладные аспекты развития химии фторсодержащих соединений с двойной азот-углеродной связью.

Библиография — 240 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	398
II. Методы синтеза . . . . .	399
III. Некоторые физико-химические свойства . . . . .	410
IV. Реакционная способность . . . . .	412

## I. ВВЕДЕНИЕ

Имины различного строения, включающие азометины (основания Шиффа), гидразоны и азины, оксимы, карбонилимины (иминоэфиры, амидины, хлор- и дихлоркарбонилимины), азотсодержащие гетерокумулены (изоцианаты, изотицианаты, кетенимины, карбодиимиды) и вещества других типов с двойной связью  $C=N$ , по своему значению в химии близки к алкенам. Их изучение неразрывно связано со становлением и развитием органической химии как науки, разработкой ее методов и теории, особенно, стереохимии органических соединений и их реакций, явлений таутомерии, изомерии, молекуллярных перегруппировок, механизмов ступенчатых и согласованных реакций нуклеофильного и электрофильного присоединения по кратной связи, а также реакций циклоприсоединения.

Неоценимо прикладное значение химии иминов. Они являются предшественниками или промежуточными веществами в синтезе многочисленных физиологически активных веществ биогенной и абиогенной природы. Имины образуются как промежуточные частицы при синтезах многих природных соединений, мономеров для полимеризации и предшественников других технически важных материалов. Химию иминов по праву можно назвать фундаментом бурно развивающейся и имеющей большое прикладное значение химии гетероциклических соединений. Изучение химии иминов и солей иминия проливает свет на понимание процессов жизнедеятельности, связанных с синтезом, метаболизмом, катаболизмом и биокатализической ролью биогенных азотсодержащих веществ.

Первые фторсодержащие имины получены более 30 лет тому назад, а интенсивно эти соединения исследуются в последние два десятилетия. Вместе с тем накопленные за короткий промежуток времени обширные сведения о фторсодержащих иминах явились весомым вкладом в общую химию соединений со связью  $C=N$ .

Интерес к фторсодержащим иминам обусловлен в первую очередь потребностями практики. Разработка компонентов высокоэнергетических топливных композиций, взрывчатых веществ, ускорителей горения, предшественников высокоценных смазок и материалов, полупродуктов синтеза физиологически активных веществ — это далеко не полный перечень проблем, к решению которых привлекается химия фторсодержащих иминов. В последние годы интерес к химии фторсодержащих

иминов повысился в связи с появлением уникальных фторсодержащих пестицидов и лекарственных веществ, отличающихся «суициdalным» механизмом действия в отношении пиридоксалевых ферментов. Этим обусловлена, в частности, интенсификация исследований по влиянию иминной и иминиевой групп на превращения смежных фторсодержащих заместителей.

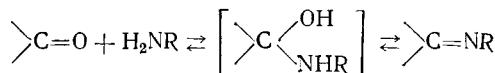
Обширные сведения в области фторсодержащих иминов не представляется возможным рассмотреть в одной статье и это не является целью настоящей работы. Здесь предпринята попытка суммировать наиболее важные сведения о фторсодержащих иминах и выявить то особое, что вносят атомы фтора или фторсодержащие заместители в различные методы образования и свойства соединений с иминной группировкой.

Решение поставленной задачи оказалось возможным благодаря наличию монографий по химии иминов [1–3] и химии фторорганических соединений [4, 5], к которым отсылается читатель для знакомства с фундаментальными вопросами. Способствовало этому также наличие обобщений по частным вопросам химии фторсодержащих иминов. Так, сведения о N-полифторалкилфтор- и N-полифторалкилдигоркарбонилиминах (перфторазаалкенах) рассмотрены авторами работы [6]. Химия N-фториминосоединений детально обсуждена в книге [7], обзорах [8, 9] и статье обзорного характера [10]. В превосходном обзоре [11] представлена химия фторсодержащих кетениминов. Наличие указанных работ позволило значительно сократить объем обсуждаемого в работе фактического материала, ограничив его необобщенными ранее сведениями в области фторсодержащих азометинов и наиболее важными сведениями о других фторсодержащих иминах.

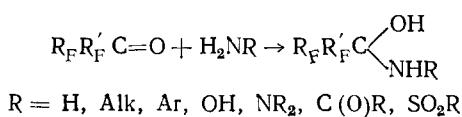
## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Для получения нефторированных иминов используют в основном конденсацию NH<sub>2</sub>-содержащих соединений с карбонильными соединениями, реакции отщепления вицинальных заместителей у связи C—N азотсодержащих соединений, реакции иминного обмена, конденсацию нитрозосоединений по активированной метиленовой группе различных веществ, а также окисление вторичных аминов и их производных. Наиболее общим является первый метод. Известны многие частные методы синтеза иминов. К ним относятся способы, основанные на расщеплении непредельных соединений первичными аминами, на реакциях циклоприсоединения — распада, изомерных превращениях непредельных азотсодержащих соединений, функциональном преобразовании соединений с иминной группой и т. д. Практически все эти методы опробованы для получения фторсодержащих иминов, однако далеко не все из них оказались пригодными в указанных целях.

Считают [1], что конденсация аминов с нефторированными карбонильными соединениями осуществляется как равновесный процесс:



В нейтральных средах лимитирующей стадией обычно является образование продукта присоединения — соответствующего полуаминаля. Однако фторсодержащие карбонильные соединения, особенно перфторкетоны, являются столь сильными электрофилами, что энергично взаимодействуют не только с аминами, гидразинами, гидроксилами, но и с такими слабыми нуклеофилами как амиды кислот и сульфамиды [12–23], образуя стабильные геминальные аминооксиэдинения:

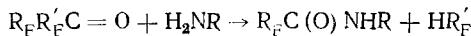


Поэтому синтез фторсодержащих иминов не лимитирован первой стадией, за исключением чрезвычайно малоосновных и стерически затрудненных NH<sub>2</sub>-содержащих соединений [24, 25]. В большинстве случаев лимитирующей является вторая стадия реакции — дегидратация образовавшегося геминального аминооксисоединения.

Указанная особенность определила тот факт, что далеко не все фторсодержащие имины можно получить по аналогии с углеводородными аналогами конденсацией фторкарбонильных соединений с аминосоединениями. В обычных условиях без катализатора или в присутствии слабых дегидратирующих агентов (минеральные и карбоновые кислоты) образуются только имины частично фторированных карбонильных соединений, например, анилы трифторацетона [17, 26, 27], анил трифторацетофенона [28], имины полифторароматических кетонов и альдегидов [29–33], гидразоны частично фторированных кетонов [34–36]. Легко в обычных условиях образуются фторсодержащие альдимины; в этом случае вместо полифторальдегидов можно использовать их гидраты и другие производные [37–41].

Из иминов высокоэлектрофильных перфторкетонов только гидразоны получены конденсацией полифторкетонов с гидразинами в трифтруксусной кислоте [42, 43]. Другие типы иминов перфторкетонов не образуются в обычных условиях, в связи со стабилизацией связи C—O геминальных аминооксисоединений перфторалкильными, особенно, трифторметильными группами [12–18]. Эффекты стабилизации столь велики, что термолиз аддуктов перфторкетонов с аминосоединениями приводит не к дегидратации, а к различным деструктивным превращениям, в результате которых образуются либо исходные продукты [17, 18, 20, 24–26], либо продукты их окислительно-восстановительных превращений [15, 44, 45], либо продукты «галоформного» распада [8, 36, 46–49].

Аддукты NH<sub>2</sub>-содержащих соединений с несимметричными полифторкетонами часто претерпевают «галоформный» распад даже в мягких условиях [36, 47]:

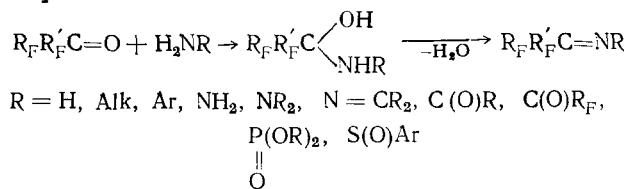


Предотвратить эти превращения иногда удается регулированием pH среды. Так, фенилгидразон и оксим высокочувствительного к основаниям нитродифторометилметилкетона образуются только в нейтральной среде [48, 49].

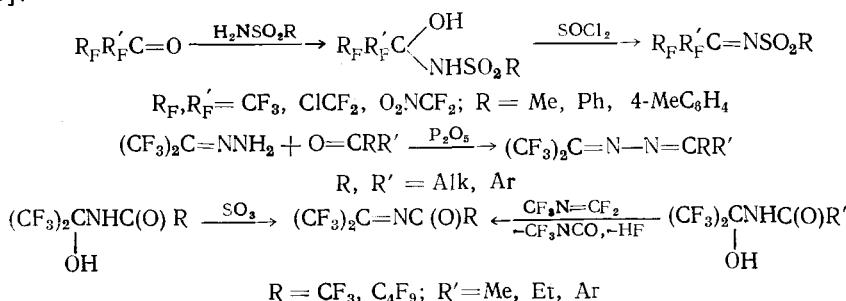
Стабильность аддуктов перфторкетонов с аминосоединениями снижается, а их склонность к распаду на исходные реагенты возрастает со снижением основности используемого NH<sub>2</sub>-содержащего соединения [17, 18, 24–26, 50–52]. Так, полуаминали гексафторацетона являются стабильными веществами, которые можно перегнать без разложения. В то же время полуамидали гексафторацетона, полученные из амидов карбоновых кислот, стабильны до 100°C [20, 52], а полученные из амидов перфторкарбоновых кислот — лишь до 50°C [24]; аддукты гексафторацетона с амидами перфтордикарбоновых кислот при атмосферном давлении устойчивы только в растворах при избытке гексафторацетона и температуре ниже 0°C [25]. Таким образом, свойства аддуктов NH<sub>2</sub>-содержащих соединений с полифторкетонами изменяются в крайне широких пределах, что должно препятствовать разработке общего метода их превращения во фторсодержащие имины.

Вместе с тем в условиях согласованных реакций с помощью мягких дегидратирующих агентов практически все образующиеся фторсодержащие геминальные аминооксисоединения удалось вовлечь в процессы дегидратации. Так, дегидратацией POCl<sub>3</sub> в пиридине получены различные имины [19], гидразоны и азины полифторкетонов [53], N,N'-бис(гексафторизопропилиден)диамиды перфтордикарбоновых кислот [25], N-гексафторизопропилиденамидины [54]. С помощью POCl<sub>3</sub> в хинолине удалось получить с высоким выходом гексафторацетоназин [55] и перфторацилимины гексафторацетона [24]. Трифтруксусный ангидрид в пиридине или хинолине оказался эффективным при получении ацил-

иминов перфторкетонов [56], фосфорил- и сульфинилиминов гексафтор- ацетона [57, 58]:

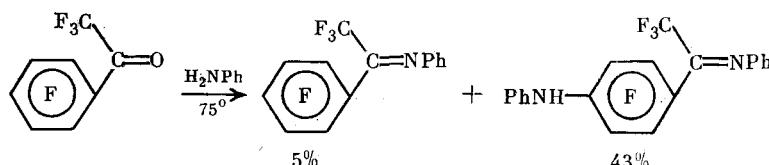


Эффективными оказались и другие дегидратирующие агенты. Так, тионилхлорид гладко и практически количественно превращает аддукты полифторкетонов и сульфамидов в соответствующие сульфонилимины [21, 22]. Несимметричные фторсодержащие азины получены нагреванием аддуктов с  $P_2O_5$  [59, 60]. Олеум с успехом использовали для получения перфторацилиминов и азина гексафторацетона [50, 61]. Эффективным дегидратирующим агентом при получении ацилиминов гексафторацетона оказался пентафтор-2-азапропен в присутствии KF [62]:



Применение мягких дегидратирующих агентов позволило значительно расширить ассортимент иминов, получаемых реакцией полифторкетонов с NH<sub>2</sub>-содержащими соединениями. Широкие перспективы дальнейшего совершенствования и развития этого метода в настоящее время очевидны.

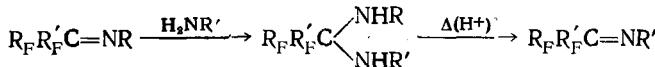
Препартивное значение конденсации полифторкетонов с различными аминосоединениями в присутствии дегидратирующих агентов не ограничивается синтезами фторсодержащих иминов и приобретает все большее значение как метод получения разнообразных фторазотсодержащих гетероциклов [34, 39, 51, 54, 60, 63–71]. Их образование имеет место при дегидратации аддуктов полифторкетонов с аминосоединениями, содержащими в  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -положениях к  $\text{NH}_2$ -группе такие функциональные группы, как  $\text{OH}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  и др. Следует отметить, что осуществление этих реакций в высокодонорных протофильных средах позволяет исключить применение дегидратирующих агентов, используя вместо них избыток высокоэлектрофильного полифторкетона [65–68]. Завершая рассмотрение реакций полифторкетонов с аминосоединениями, отметим одну из особенностей конденсации перфторарилкетонов с аминами, связанную со способностью атома фтора перфторарильной группы к легкому нуклеофильному замещению, в результате чего образуются аминопроизводные [30, 31]:



Исключить этот процесс удалось осуществлением конденсации в присутствии  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [30, 33], что привело к простым и селектив-

ным методам синтеза полифторированных оснований Шиффа (см. обзор [72]).

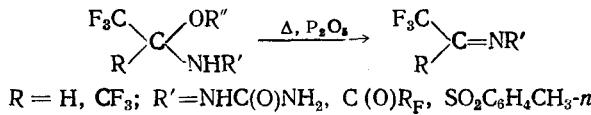
Широко используемые в синтезах иминов углеводородного ряда реакции иминного обмена оказались пригодными и для получения некоторых фторсодержащих иминов. Особенности этого метода связаны с высокой стабильностью фторсодержащих аминалей и аминокеталей, которые, как и геминальные аминооксисоединения, часто выделяют в свободном виде [17–20, 26, 56, 58, 59, 71]. Поэтому переиминирование фторсодержащих иминов осуществляется как жесткий термический процесс [17–20] и лишь в присутствии акцепторов аминов иминный обмен происходит при комнатной температуре [17, 26, 59]:



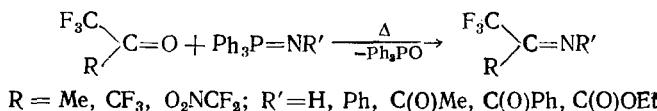
Закономерности этих реакций подробно еще не изучены. Показано только, что гексафторацетонимины можно использовать для селективного получения соответствующих оксимов и гидразонов. Ацил- и сульфонилимины гексафторацетона, по-видимому, можно рассматривать как предшественники соответствующих анилов.

Известны некоторые побочные реакции, сопровождающие процессы переиминирования фторсодержащих иминов. Имины несимметричных полифторкетонов претерпевают в этих реакциях галоформный распад [17]. В ряде случаев вместо иминного обмена происходит образование фторазотсодержащих гетероциклических соединений.

Превращения фторсодержащих геминальных аминооксисоединений и аминалей в соответствующие имины можно рассматривать и как процессы отщепления вицинальных заместителей у связи C—N предельных фторазотсодержащих соединений. Подобные реакции (дегидрофторирование и восстановительное дегалогенирование) широко используются в синтезах N-фториминов (см. обзор [8]). К фторсодержащим иминам приводят также термические превращения амино- и амидокеталей полифторкетонов в присутствии пятиокиси фосфора [18, 37, 73]:

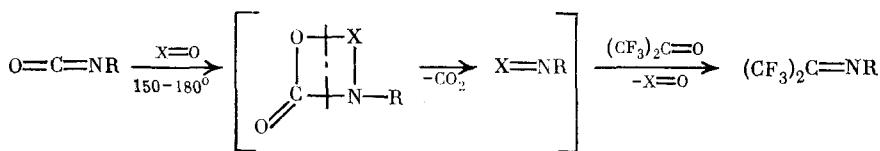


Широкое применение в синтезах фторсодержащих иминов нашли реакции циклоприсоединения — распада. Этот путь оказался одним из удобных методов получения дифторкарбонилиминов [8], фторсодержащих кетениминов, в том числе и соединений с перфторалкильными группами у атома азота [11], а также различных фторсодержащих азометинов и ацилиминов полифторкетонов [15, 17, 20, 26]. В ряде случаев этот метод позволяет получать имины, недоступные другими методами. Так, распространение реакции Штаудингера на фторсодержащие карбонильные соединения позволило получить даже имины несимметричных кетонов, которые в других синтезах претерпевают «галоформный» распад:



Лишь в реакции трифенилфосфинимина с нитроперфторацетоном отмечен распад с образованием дифторнитрометана и трифторацетилиминотрифенилфосфорана [26].

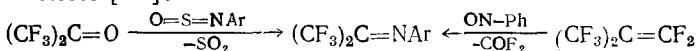
Весьма интересной является модификация реакции Штаудингера, в которой вместо иминофосфоранов используют изоцианаты и каталитические количества окиси трифенилфосфина [26, 74] или диметилформамида [75]:



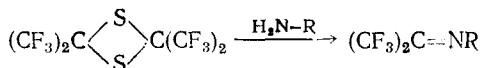
$\text{X} = \text{Ph}_3\text{P}$ ,  $\text{R} = \text{Ar}$ ;  $\text{X} = (\text{CH}_3)_2\text{NCH}$ ,  $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$

В отсутствие катализаторов эта реакция не имеет места даже в значительно более жестких условиях.

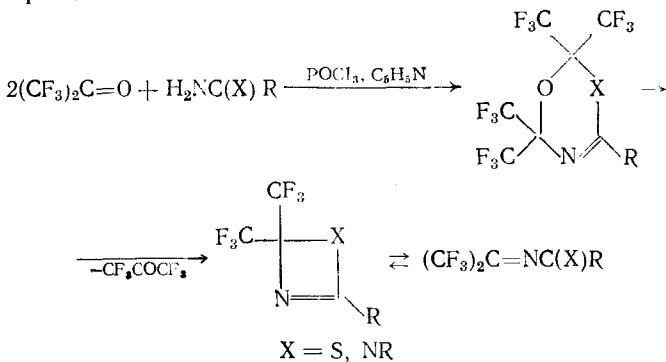
По типу реакций циклоприсоединения — распада, по-видимому, осуществляется взаимодействие гексафторацетона с тионилиминами в присутствии  $\text{CsF}$  [76] и термические превращения октафторизобутилена с нитрозобензолом [77]:



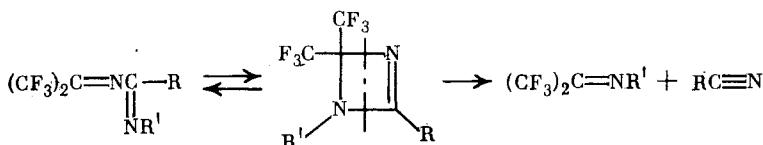
Многие реакции циклораспада, приводящие к фторсодержащим иминам, не имеют аналогий в углеводородном ряду. Так, нуклеофильное расщепление тетракис (трифторметил)-1,3-дитиетана  $\text{NiH}_2$ -содержащими соединениями приводит к различным иминам гексафторацетона [78]. Выход продуктов реакции тем выше, чем ниже основность аминосоединения:



2,2,6,6-тетракис (Трифторметил)-1,3,5-оксатиазины и 1,3,5-оксадиазины являются хорошими предшественниками тиоацилиминов гексафторацетона [63, 79–82] и гексафторизопропилиденамидинов [54, 83]. Термолиз с элиминированием гексафторацетона приводит в этих случаях к производным 1,3-тиазета и 1,3-диазета, которые в определенных условиях превращаются в имины:

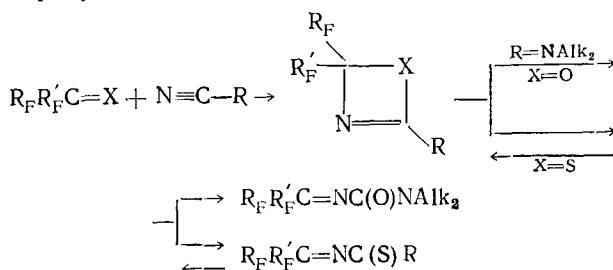


Производные 1,3-тиазета оказались весьма стабильными соединениями и подвержены электроциклическим превращениям только при нагревании до  $150^\circ$  [79]. Напротив, производные 1,3-диазета в обычных условиях легко изомеризуются в амидины и наличие этих соединений в равновесной смеси подтверждено выделением продуктов их ретро-[2+2]-циклоприсоединения [54]:

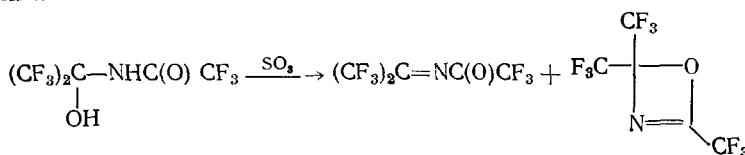


В последнее время показано образование фторсодержащих 1,3-оксазетов и 1,3-тиазетов в реакциях [2+2]-циклоприсоединения полифторацетонов и гексафториоацетона с нитрилами кислот [84]. При этом,

в отличие от производных 1,3-тиазета и 1,3-диазета, 1,3-оксазеты необратимо изомеризуются в ацилимины:

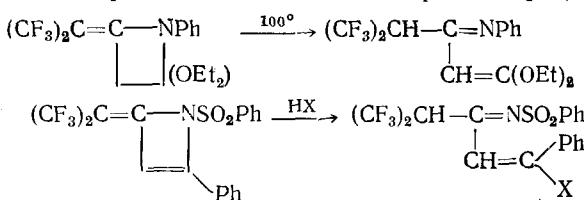


Следует отметить тот факт, что дегидратация аддукта гексафторацетона и трифторацетамида серным ангидридом также приводит к четырехчленному непредельному гетероциклу — 2,2,4-трис (трифторометил)-1,3-оксазету, выделенному в виде комплекса с  $\text{SO}_3$  [50]. Стабилизованный тремя трифторометильными группами оксазет не изменяется при  $150^\circ$  и подвержен необратимому раскрытию цикла только в присутствии оснований:

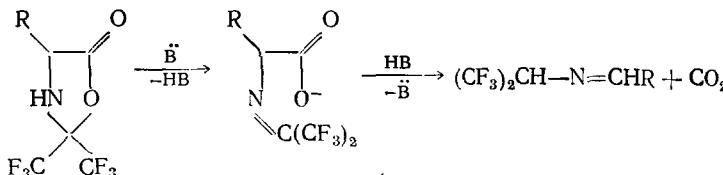


Это указывает на согласованный механизм конденсации полифторкетонов с амидами кислот в присутствии дегидратирующих агентов и можно ожидать, что в определенных условиях продуктами этих реакций могут быть исключительно 1,3-оксазеты.

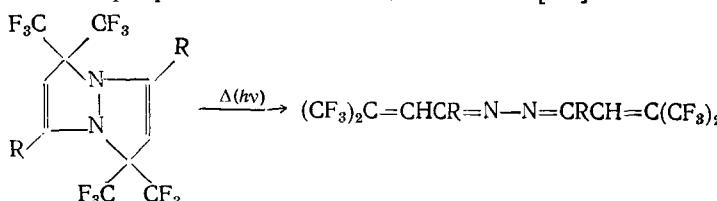
Из других электроциклических реакций, приводящих к фторсодержащим иминам, следует отметить превращения [2+2]-циклоаддуктов фторсодержащих кетениминов с кетеналем или с ацетиленами, причем раскрытие цикла сопровождается сдвигом протона [85, 86]:



Интересен случай однозначного анионотропного циклораспада с образованием фторсодержащих иминов при катализируемых превращениях 2,2-бис (трифторметил)-1,3-оксазолидинонов-5 [87]:

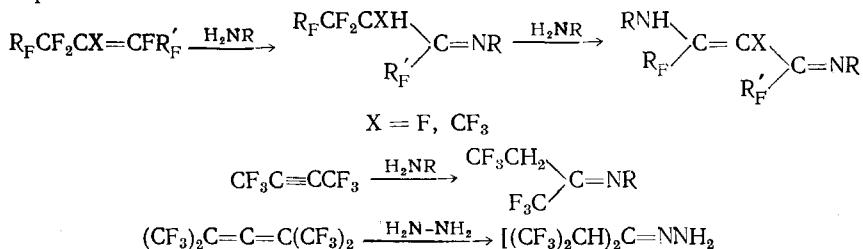


Показательно также образование с высоким выходом симметричных фторсодержащих азинов при термическом или фотолитическом распаде аддуктов гексафторацетоназина с ацетиленами [88]:

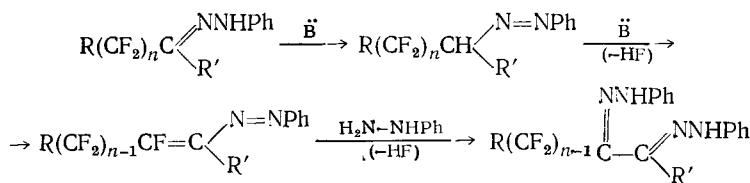


Приведенные электроциклические превращения отличаются высокой селективностью, следовательно, образование фторсодержащих иминов в различных электроциклических реакциях фторазотсодержащих соединений является кинетически и термодинамически наиболее выгодным процессом.

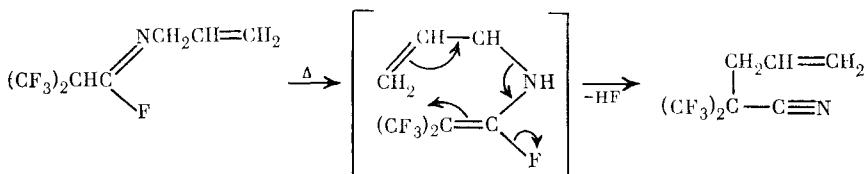
Многие методы синтеза, характерные только для фторсодержащих иминов, основаны на реакциях аминосоединений с полифторалкенами. Терминальные перфторалкены в этих реакциях превращаются в имидо-илфториды, являющиеся полупродуктами синтеза кетениминов [11], гидроксамоилфториды, амидины, гидразидины и т. д. [5]. Аналогичные реакции  $\text{NH}_2$ -содержащих соединений с интернальными перфторалкенами, перфторциклоалкенами, алкинами и алленами первоначально во всех случаях приводят к иминам  $\alpha$ -гидрополифторкарбонов [89–91], а при наличии условий для дегидрофторирования образовавшихся иминов имеют место дальнейшие превращения с образованием иминоен-аминов [92–99], иминонитрилов [91], иминокетениминов [100], например:



Выявленные особенности этих реакций показывают, что для фторсодержащих иминов прототропные сдвиги от С к N в триадных системах  $\text{CCN}$  менее характерны, чем для иминов нефтормированных кетокарбоновых кислот. В связи с этим триадная прототропия типа енамин–имин и енгидразин – гидразон происходит чрезвычайно быстро и равновесие полностью смещено в сторону соединений со связью  $\text{C}=\text{N}$ . Однако азо-гидразонная прототропия осуществляется относительно легко, что проявилось в мягких условиях превращения фторсодержащих гидразонов в полигидразоны [34, 38–40, 43, 101]:



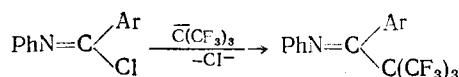
Качественной характеристикой склонности фторсодержащих иминов к триадной прототропии типа имин – енамин могут служить условия термических 1,3-сигматропных превращений 2Н-гексафторизобутиро- $\text{N}$ -аллилимидоилфторида [102], осуществление которых возможно только в условиях  $\text{C}\rightarrow\text{N}$  протонного сдвига:



Поскольку «азакляйзеновская» перегруппировка соединения происходит при нагревании выше  $120^\circ$ , энергетический барьер процесса следует оценить величиной более 15 ккал/моль.

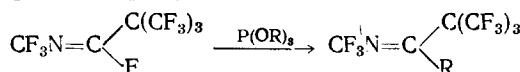
Описано большое число частных методов синтеза фторсодержащих иминов, основанных на анионотропных и свободнорадикальных превращениях фторазотсодержащих соединений, на реакциях циклоприсоединения и т. д.

Нонафтотрет-бутилкалий легко взаимодействует с хлоркарбонилами, образуя продукты нуклеофильного замещения атома хлора [103]:



Эти превращения подобны широко изученным в углеводородной химии реакциям хлоркарбонилиминов с металлогорганическими соединениями.

Алкилирование некоторых фторкарбонилиминов удалось осуществить с помощью триалкилфосфитов [104]:

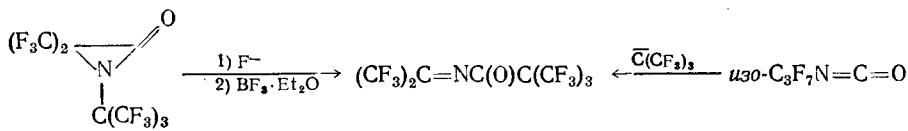


Промежуточными продуктами в этом случае являются, по-видимому, фторфосфораны.

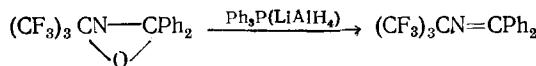
Перфторизопропилимин гексафторацетона образуется при взаимодействии гексафторацетона с бромцианом или перфторизопропилицианатом в присутствии фторида калия [105]:



Взаимодействие нонафтотрет-бутилцезия с перфторизопропилицианатом привело к нонафтопивалоилимину гексафторацетона [106]. Изящный синтез этого соединения осуществлен также нуклеофильным раскрытием соответствующего перфтор- $\alpha$ -лактама фторид-ионом:

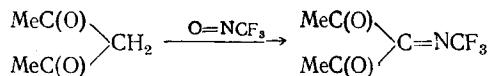


Перфтортрет-бутилимин бензофенона получен нуклеофильным деоксигенированием соответствующего оксазиридина [107]:

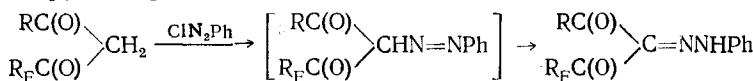


Аналогичные синтезы известны и для нефторированных иминов.

В присутствии оснований трифторнитрозометан взаимодействует с ацетилацетоном, что позволило получить трифторметилимин бис(ацетил)кетона [108]:

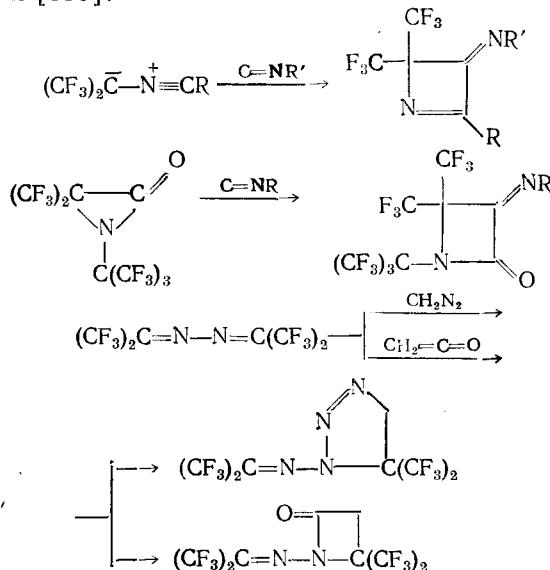


Эту реакцию можно рассматривать как аналог широко изученной в углеводородной химии конденсации нитрозосоединений по активированной метиленовой группе сильных СН-кислот (реакция Эрлиха–Закса). Подобно нефторированным  $\beta$ -дикетонам, фторсодержащие  $\beta$ -дикетоны реагируют с фенилдиазонийхлоридом [34, 70]:



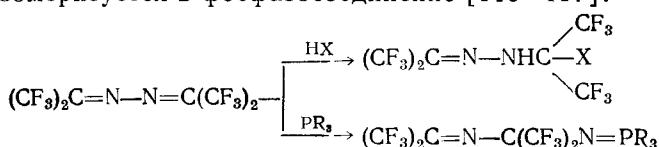
Для получения циклических фторсодержащих иминов с успехом использовали реакции [3+1]-[81, 109–113], [2+2]-[86, 114] и [2+3]-цик-

лоприсоединения [115]:

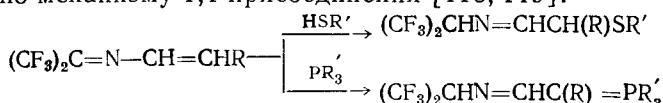


К подобным соединениям приводит также тримеризация фторсодержащих 1,3-диазадиенов с терминальной метиленовой группой [54].

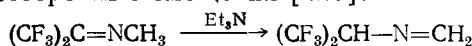
Селективные превращения фторсодержащих иминов позволили осуществить синтез большого числа рассматриваемых соединений путем функционального преобразования с сохранением связи  $C=N$ . Например, азин гексафторацетона гладко присоединяет нуклеофильные агенты по одной из связей  $C=N$ , превращаясь в гидразоны, а при взаимодействии с триалкилfosфитами или третичными фосфинами первичный продукт изомеризуется в фосфазосоединение [115–117]:



Алкенилимины гексафторацетона взаимодействуют с нуклеофильными агентами по механизму 1,4-присоединения [118, 119]:

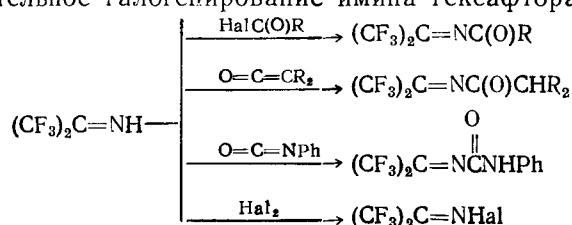


Алкилимины гексафторацетона, в отличие от нефтоворованных аналогов, крайне легко, уже в присутствии триэтиламина, претерпевают имин-иминные прототропные смещения [120]:

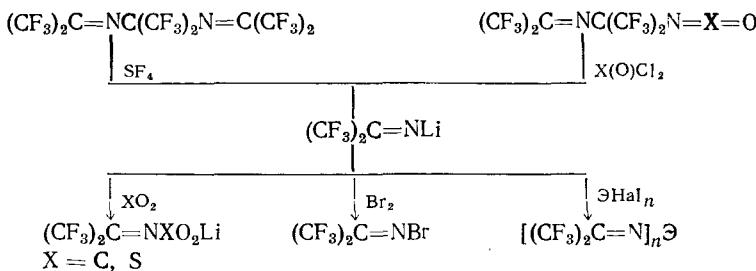


В углеводородной химии подобные превращения с низкой скоростью осуществляются лишь в присутствии чрезвычайно сильных оснований.

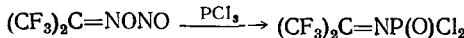
Предшественниками большого числа фторсодержащих иминов являются имин и гидразон гексафторацетона. Они вовлечены в реакции ацилирования ацилгалогенидами [60], кетенами [19, 73, 121], изоцианатами [17, 60]; в присутствии фторидов щелочных металлов осуществлено заместительное галогенирование имина гексафторацетона [122]:



Более активным в реакциях с различными электрофильными агентами оказался N-литийимин гексафторацетона. При сильном охлаждении это соединение гладко бромируется [19], образует продукты присоединения с сернистым ангидридом или углекислотой [123], продукты замещения с триметилхлорсиланом, треххлористым фосфором, треххлористым мышьяком, двуххлористой серой, галогенидами бора, сульфенхлоридами и сульфинилхлоридами [124] превращается в необычные имины в реакциях с фосгеном, тионилхлоридом [124] и четырехфтористой серой [125]:

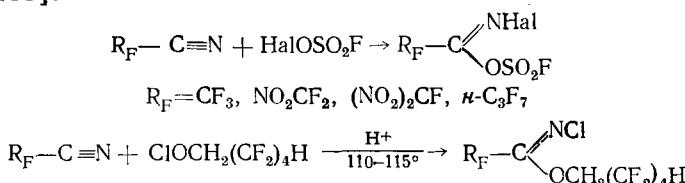


Известны случаи превращения фторсодержащих оксимов в имины. Например, дихлорфосфорилимин гексафторацетона получен реакцией нитрита оксима гексафторацетона с треххлористым фосфором [126]:



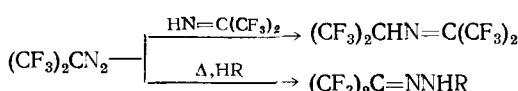
Для получения фторсодержащих N-фториминов широко используют реакции фторирования аминов, амидов, иминов, иминоэфиров, амидинов, гуанидина и его производных элементарным фтором, а также реакции непредельных соединений с тетрафторогидразином, дифторхлорамином и дифторрамином. В сочетании с процессами дегидрофторирования, восстановительного дегалогенирования и гомолитического распада образующихся веществ эти реакции позволили создать большое число специфичных методов синтеза N-фториминов различного строения, которые детально рассмотрены в работах [8–10, 127–129].

В последнее время для синтеза N-галогениминов используют реакции электрофильных реагентов с нитрилами. Например, галогенфторсульфаты в мягких условиях вступают во взаимодействие с нитрилами перфторкарбоновых кислот [130]; при нагревании в присутствии сильных минеральных кислот присоединены к нитрилам полифторалкилгипоклориты [131]:

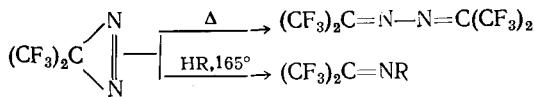


Сравнительно мало данных о гомолитических реакциях, приводящих к фторсодержащим иминам. Вместе с тем принципиально показана возможность использования в этих целях реакций, основанных на свойствах карбенов и карбеноидных частиц, а также на высокой склонности связи N-Hal в галогениминах к гомолизу; оценены перспективы синтеза фторсодержащих иминов путем пиролитических превращений фторазотсодержащих непредельных соединений.

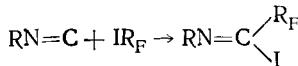
Так, бис(трифторометил)диазометан достаточно гладко алкилирует имин гексафторацетона [132], а его пиролиз в присутствии алканов приводит к гидразонам гексафторацетона [133] в смеси с другими веществами:



Гермические превращения *бис*(трифторметил)диазирина приводят к гексафторацетоназину [134], а нагревание в присутствии алканов — к алкилиминам гексафторацетона [133]:

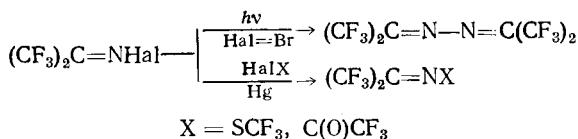


Изонитрилы гладко взаимодействуют с перфторалкилиодидами, образуя фторсодержащие иодкарбонилимины [135]:

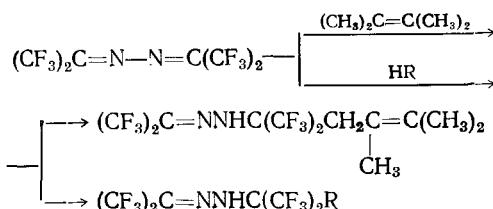


Большое число циклических фторсодержащих иминов получено в реакциях [1+4]-циклоприсоединения изонитрилов к фторсодержащим непредельным соединениям (см. ниже).

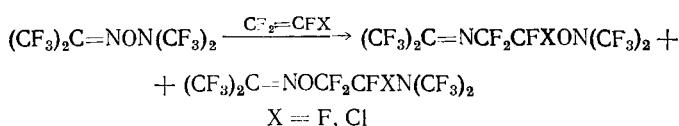
Показано, что в условиях фотолиза N-галогенимины превращаются в соответствующие азины [19]; в присутствии металлической ртути эти соединения легко конденсируются с сульфенхлоридами и ацилхлоридами [136]:



Совместный пиролиз гексафторацетоназина с алканами и алкенами [137, 138] приводит к смесям веществ, содержащим гидразоны гексафторацетона:



При нагревании гексафтоторизопропилениминоокси-бис(трифторметил)-амина с полифторэтиленами получены продукты включения алкена как по одной, так и по другой связи N—O [139]:



Приведенные сведения указывают на чрезвычайное многообразие методов синтеза полифторсодержащих иминов. Они образуются в результате анионотропных, катионотропных, гомолитических превращений, согласованных и ступенчатых электроциклических процессов, реакций циклоприсоединения — распада.

Для большинства методов характерно образование весьма стабильных интермедиатов, которые превращаются в конечные имины в результате жестких ступенчатых или мягких согласованных процессов. При этом с накоплением атомов фтора или полифторалкильных групп у связи  $C=N$  интермедиата эффективность ступенчатых процессов падает, а согласованных возрастает. Это, по-видимому, отражает общую особенность фторсодержащих иминов — сильное возрастание их напряженности по мере увеличения количества атомов фтора и полифторалкильных групп у связи  $C=N$ .

### III. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Физико-химические свойства фторсодержащих иминов мало изучены. Широкий набор характеристик установлен только для единичных соединений из числа N-фториминов, имеющих прикладное значение [8]. Для остальных соединений известны температуры кипения, а в некоторых случаях показатели преломления и плотности. Большинство фторсодержащих иминов охарактеризованы ИК-спектрами ( $\nu_{C=N}$ ), спектрами ЯМР  $^{19}F$  и ПМР. Термодинамические параметры определены и рассчитаны только для некоторых N-фториминов; в ряде случаев для молекул этих соединений рассчитаны геометрические параметры [8].

Температуры кипения и спектральные параметры иминов  $(CF_3)_2C=N-R$  [19, 59, 74, 122, 140]

R	T. кип. °C	$\nu_{C=N}$ , см <sup>-1</sup>	$\delta_{(CF_3)_2C=N}$ , м. д.*	
			син-	анти-
H	16÷16,5	1670	-2,9	-1,1
F	-10÷-8	1620	-12,9	-9,7
Cl	—	1630	-9,0	-7,4
Br	49,5÷50	1650	-6,6	-5,6
OH	72÷73	—	-10,9	-8,8
OCH <sub>3</sub>	—	—	-11,4	-9,2
NH <sub>2</sub>	95,5÷96,0	1600	-13,4	-12,0
NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	1664	-15,8	-8,7
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	-24,4	-12,7
N=C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	67÷67,5	1660	-11,5	-7,8
CH <sub>3</sub>	34÷35	1705	-11,3	-5,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	135÷137	1680	-16,6	-8,6
iso-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	—	1750	-11,6	-5,2
SCF <sub>3</sub>	51,3	1655	—	—
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	84,7	1770	—	—
C(O)CH <sub>3</sub>	85	1735	-5,7	—
C(O)CF <sub>3</sub>	45	1750	-8,1	—
S(O)CF <sub>3</sub>	86,7	1675	—	—
S(O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	41 (0,05 мм)	1600	-13,2	—
SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	100 (5,0 мм)	1750	-3,9	—

\* Относительно  $CF_3COOH$

Особенности физико-химических свойств рассматриваемых соединений наиболее рельефно выражены в ряду иминов перфторкетонов, параметры которых частично обобщены в таблице. Из приведенных данных следует, что фторсодержащие имины, в отличие от их углеводородных аналогов, являются относительно низкокипящими жидкими веществами, а некоторые перфторимины при обычных условиях газообразны. Низкие температуры кипения характерны даже для иминов с подвижными атомами водорода в молекуле, что свидетельствует о крайне слабых силах диполь-дипольных взаимодействий, низкой энергии межмолекулярных  $\pi\pi$ -взаимодействий и слабой водородной связи между молекулами фторсодержащих иминов в жидком состоянии. Это коррелирует с резким снижением основности и «камфотерных» свойств имина при введении атомов фтора или полифторалкильных групп к связи  $C=N$ .

Следует отметить, что пониженная основность и слабо выраженные «камфотерные» свойства фторсодержащих иминов определяют их повышенную стабильность и значительно меньшую склонность к олигомерным превращениям, чем в случае нефторированных аналогов. Этим обусловлено существование при обычных условиях фторсодержащих аналогов многих алифатических иминов углеводородного ряда, не известных в свободном состоянии.

Весьма интересным следует считать факт высокой летучести гидразонов перфторкетонов и, особенно, оксимов этих соединений, являющихся достаточно сильными кислотами [141]. Это можно объяснить

низким *s*-характером гибридного состояния орбиталей не только *n*-электронов иминного азота, но и *n*-электронов гетероатома, связанного с иминогруппой, что возможно лишь при наличии дополнительных многоцентровых молекулярных орбиталей в триадах СНО и CNN, фторсодержащих иминов. В согласии с этим находятся данные о крайне высокой стабильности и об относительной легкости образования оксимов и гидразонов фторкарбонильных соединений по сравнению с фторсодержащими азометинами.

К подобному заключению приводит также анализ колебательных спектров фторсодержащих иминов. Судя по этим характеристикам, иминная связь рассматриваемых соединений более чувствительна к различным эффектам заместителей, чем в молекулах углеводородных аналогов. Так, частоты валентных колебаний связи C=N фторсодержащих иминов проявляются в области от 1770 см<sup>-1</sup> для триметилсилимина гексафторацетона (см. таблицу) до 1553 см<sup>-1</sup> для N-фторимина динитрила мезоксалевой кислоты [8]. Соответствующее изменение для иминов углеводородного ряда — в пределах от 1680 до 1600 см<sup>-1</sup> [1]. Даже для монозамещенных анилов гексафторацетона частота валентных колебаний связи C=N изменяется от 1698 до 1592 см<sup>-1</sup> в зависимости от природы и положения заместителя в фенильном кольце [140].

При рассмотрении структурной зависимости колебательных спектров фторсодержащих иминов (см. таблицу) обращает на себя внимание тот факт, что лишь при наличии пары *n*-электронов у заместителя при иминном азоте (N-галогенимины, оксимы, гидразоны, азины, сульфенилимины и сульфинилимины) валентные колебания связи C=N проявляются в области, характерной для углеводородных аналогов, причем степень смещения этой полосы в область низких энергий коррелирует с повышением интеграла перекрывания орбиталей валентных электронов иминного азота и заместителя. В отсутствие заместителей с парой *n*-электронов энергия валентных колебаний связи C=N фторсодержащего имина значительно выше, чем углеводородных аналогов, и возрастает с повышением электронооттягивающих эффектов заместителя у иминного азота.

Необычна структурная зависимость спектров ЯМР <sup>19</sup>F иминов гексафторацетона (см. таблицу). Заместители у иминного азота, имеющие *n*-электроны, снижают экранирование ядер фтора CF<sub>3</sub>-групп симметрично с увеличением интеграла перекрывания орбиталей иминного азота и заместителя этого типа. Аналогичные эффекты вызываются другими заместителями +E-типа, что особенно отчетливо проявилось в ряду анилов гексафторацетона [140], причем и в этом случае одновременно со снижением экранирования ядер фтора наблюдается смещение полос валентных колебаний связи C=N в область меньших энергий. Такая сложная зависимость возможна только при «ацетиленовом» типе π-перекрывания по связи C=N рассматриваемых соединений, что вполне согласуется с их повышенными электрофильтральными свойствами.

Дополнительную информацию о рассматриваемых соединениях представляют результаты изучения динамики спектров ЯМР <sup>19</sup>F [142]. В спектрах иминов фторсодержащих симметричных кетонов, обладающих достаточно жесткой связью C=N, обычно появляются две группы сигналов от неэквивалентных полифторалкильных групп [14, 19, 59, 122, 140]. Изучение температурной зависимости спектров позволяет выявить энергетический барьер Z/E-перехода [14, 59, 74, 143], являющийся количественной мерой жесткости иминной связи.

К настоящему времени оценены энергетические барьеры Z/E-превращений ( $\Delta G''$ ) для N-перфторизопропилдифторкарбонилимина [1] (около 11 ккал/моль), перфторизопропилимина гексафторацетона [14] (13,4 ккал/моль), анилов гексафторацетона [74] (14,35—15,45 ккал/моль). По данным работы [143] для алифатических иминов гексафторацетона  $\Delta G''$  изменяется от 12,0 до 20,5 ккал/моль в зависимости от разветвленности алкильного радикала. Можно предположить, что жесткость связи C=N в этих соединениях определяется эффектами гипер-

конъюгации алкильного заместителя. Так, максимальным энергетическим барьером  $Z/E$ -изомеризации (20,5 ккал/моль) отличается метилимин гексафторацетона. Для соединений с вторичной алкильной группой (изопропил- и  $\alpha$ -гидрогексафторизопропил)  $\Delta G''$  равны 17,5 и 18,5 ккал/моль соответственно, а с «третичной» (*трет*-бутил, перфторизопропил и  $\alpha$ -хлоргексафторизопропил) — 12,0—13,7 ккал/моль.

Таким образом, жесткость связи  $C=N$  в иминах перфторкетонов значительно ниже, чем в иминах углеводородного ряда, где даже для алифатических представителей значения  $\Delta G''$  больше 25 ккал/моль [1, 142]. Наиболее сильное повышение жесткости иминной связи рассматриваемых соединений достигается, по-видимому, за счет эффектов гиперконъюгации; барьер энергии  $Z/E$ -изомеризации иминов перфторкетонов повышают заместители с положительными мезомерными вкладами и, возможно, заместители с высокой *n*-электронной плотностью.

Вместе с тем среди иминов перфторкетонов известны соединения, для которых  $Z/E$ -превращения осуществляются при обычных условиях и даже при  $-60^\circ$ . К таким соединениям, судя по спектрам ЯМР  $^{19}F$ , относятся ацилимины [19], перфторацилимины [24, 144], сульфинилимины [58] и сульфонилимины [23] перфторкетонов

#### IV. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ИМИНОВ

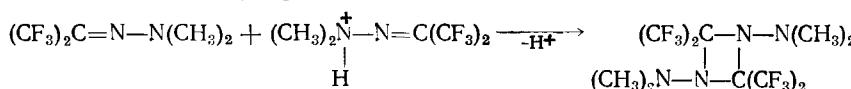
Нефтотированые имины как непредельные соединения с «амфотерными» свойствами легко взаимодействуют с электрофильными и нуклеофильными реагентами. В безводных условиях они легко протонируются кислотами с образованием солей иминия, взаимодействуют с галогенами, алкилирующими и нитрозирующими реагентами, присоединяют спирты, тиолы, амины, вступают в реакции с металлоганическими соединениями. Особенно легко взаимодействуют с нуклеофилами соли иминия.

Как непредельные соединения донорного типа имины вступают в некоторые периодические реакции, особенно реакции [2+1]-, [2+2]- и [2+3]-циклоприсоединения. Наиболее активны в этих превращениях азометины, соли иминия и ацилимины; для последних характерны также диенофильные свойства. Координационно-ненасыщенный характер иминной связи определяет многие изомерные и таутомерные превращения иминов углеводородного ряда.

Фторсодержащие имины по реакционной способности существенно отличаются от нефтотированных аналогов. Эти различия рассматриваются ниже на примере реакций с электрофильными и нуклеофильными реагентами, а также реакций циклоприсоединения.

##### 1. Реакции с электрофильными агентами

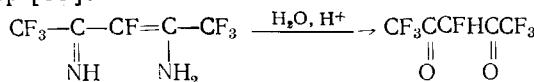
Полифторированные имины в большинстве случаев являются слабыми, либо даже чрезвычайно слабыми основаниями. Поэтому в безводных условиях они часто индифферентны к кислотам и не проявляют свойств, обусловленных образованием иминиевых солей. Только гидразоны фторсодержащих альдегидов и кетонов, по-видимому, протонируются сильными кислотами, о чем свидетельствует описанное в работе [53] электрофильное содействие серной кислоты при димеризации диметилгидразона гексафторацетона:



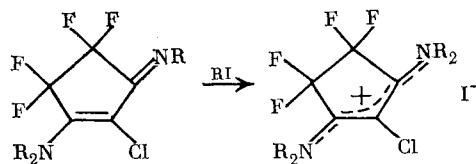
Имеются также сведения о кислотно-катализируемых превращениях частично фторированных N-фториминов, что связывают с расщеплением связи N—F протонными кислотами и кислотами Льюиса [8]. Полностью фторированные N-фторимины не взаимодействуют даже с серной и фторсульфоновой кислотами [10]. Перфторацилимины перфтор-

кетонов индифферентны к безводным кислотам при нагревании, что используется при их очистке [50, 61].

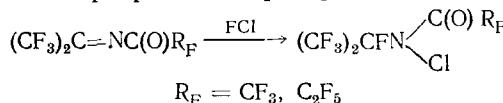
Вместе с тем водные растворы кислот разлагают фторсодержащие имины [85, 86, 89, 96, 99, 101], что позволяет рассматривать эти соединения как удобные предшественники карбонильных и других соединений, например [99]:



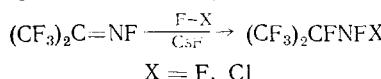
В связи с низкой основностью и нуклеофильностью алкилирование фторсодержащих иминов почти не изучено. Примером такой реакции может служить лишь взаимодействие циклических имино-енаминов с алкилиодидами [93], где алкированию сопутствует дополнительная стабилизация иминевого иона диалкиламиновинильными группами:



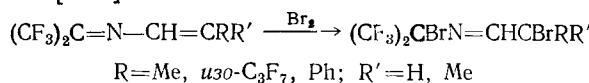
Из галогенов только газообразный фтор присоединяется по связи  $\text{C}=\text{N}$  фторсодержащих иминов. Так, при фторировании нитрилов и различных иминов в газовой и твердой фазах наряду с перфторированными N-фториминами выделяют и перфторированные предельные амины [8]. Близкими свойствами обладает фторид хлора, который легко присоединяется по  $\text{C}=\text{N}$ -связи N-фтордигалогенкарбонилиминов [8] и перфторацилиминов гексафторацетона [144]:



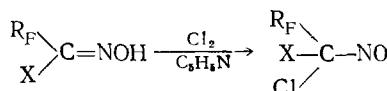
Следует отметить, что исчерпывающее фторирование иминов чаще всего происходит в присутствии фторидов щелочных металлов, наиболее активным из которых является  $\text{CsF}$ . Так, имин гексафторацетона превращен в N-фторимин при фторировании в присутствии  $\text{KF}$  и в перфторизопропилдифторамин в присутствии  $\text{CsF}$  [122]. В присутствии  $\text{CsF}$  фторимин гексафторацетона присоединяет фторид хлора [8]:



Хлорирование и бромирование фторсодержащих иминов в отсутствие катализатора обычно не происходит. Описано лишь взаимодействие брома с алкенилиминами гексафторацетона, приводящее к продуктам 1,4-присоединения [119]:



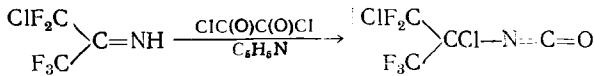
Однако в присутствии оснований осуществлены многие реакции рассматриваемых соединений с галогенами и другими электрофильными реагентами. Взаимодействие оксимов перфторкетонов и полифторалкилгидроксамоилгалогенидов с хлором в пиридине приводит к нитрозопергалогеналканам [141, 145] (реакция Пилоти):



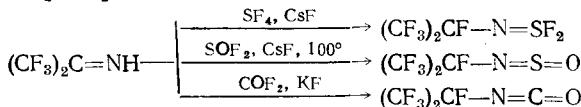
Имины перфторкетонов при хлорировании в присутствии  $\text{CsF}$  и броми-

ровании в присутствии KF превращены в соответствующие галогенимины [122] (см. стр. 407).

В пиридине гладко осуществляется взаимодействие имина хлорпентафторацетона с оксалилхлоридом, что приводит к 1,2-дихлорпентафторизопропилизоцианату [146]:

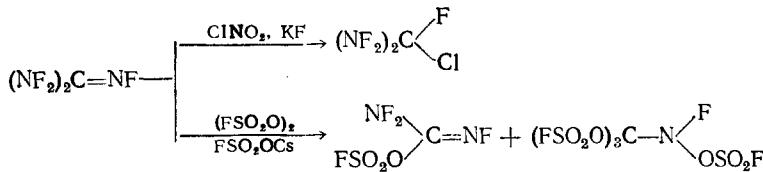


При катализе фторидом цезия имин гексафторацетона взаимодействует с четырехфтористой серой [147] и тионилфторидом [148]; в присутствии KF имеет место реакция имина гексафторацетона с карбонилфторидом [146]:

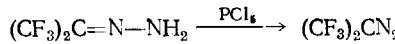


В отсутствие катализаторов подобные реакции можно осуществить лишь при использовании взрывоопасного литийимина гексафторацетона (см. стр. 408).

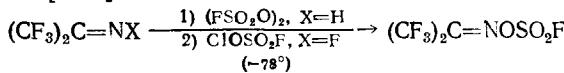
Описано взаимодействие пентафторганидина с нитрилхлоридом при катализе KF [149] и пероксидсульфуроилдифторидом в присутствии фторсульфата цезия [150]:



Известны и некатализируемые реакции электрофильных агентов с фторсодержащими иминами. Так, гидразон гексафторацетона окисляется в бис(трифторметил)диазометан при обработке PCl<sub>5</sub> [60]:

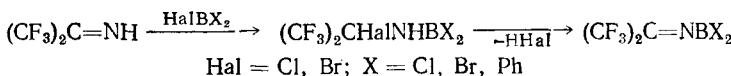


Легко осуществляется заместительное фторсульфатирование имина гексафторацетона пероксидсульфуроилдифторидом [151], реакции галогенфторсульфатов с пентафторганидином [152, 153] и фторимином гексафторацетона [154]:

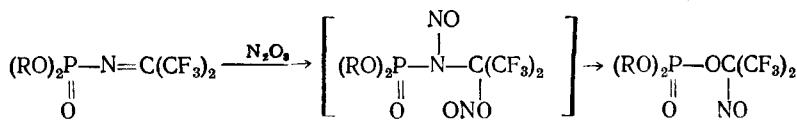


(-78°)

В мягких условиях осуществляются реакции имина гексафторацетона с галогенидами бора [155, 156]:

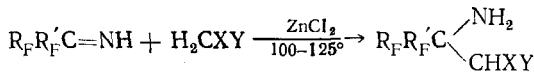


Интересны также превращения диалкоксиfosфорилиминов гексафторацетона в реакции с N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [157]:



По электрофильному механизму осуществляются, по-видимому, реакции иминов перфторкетонов с ароматическими соединениями или CH-кислотами в присутствии кислот Льюиса [158]:





Из приведенных сведений очевидно, что фторсодержащие имины отличаются своеобразной способностью взаимодействовать с электрофильными реагентами. Для них не характерны легко идущие с нефтотирированными аналогами реакции протонирования, алкилирования, ацилирования и электрофильные реакции, обычно осуществляемые через трехцентровые переходные состояния. Лишь с реагентами, для которых характерно электрофильное присоединение через четырехцентровые переходные состояния (нитрозирующие агенты, боргалогениды и, вероятно, галогенфторсульфаты), фторсодержащие имины взаимодействуют достаточно энергично. Аналогичная закономерность присуща в некоторой степени и реакциям электрофилов с полифторалканами [159].

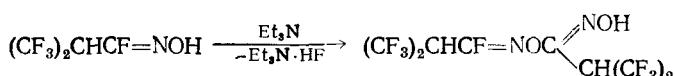
Имеющиеся сведения показывают также, что с накоплением атомов фтора или полифторалкильных групп у иминной связи ее способность взаимодействовать с электрофилами резко снижается. Одновременно с этим возрастает вероятность осуществления реакции фторсодержащих иминов с электрофилами по нуклеофильному механизму, что характерно и для полифторалканов [160]. Отмеченное обстоятельство позволяет ожидать значительного расширения арсенала реакций фторсодержащих иминов с электрофилами, многие из которых могут приобрести прикладное значение.

## 2. Реакции с нуклеофильными агентами

По характеру реакционной способности в отношении нуклеофильных агентов известные в настоящее время фторсодержащие имины разделяются на две группы. К первой из них следует отнести N-полифторалкилзамещенные моно- и дифторкарбонилимины, полифторалкилгидроксамоилфториды и некоторые N-фторимины. Все эти соединения при взаимодействии с нуклеофильными реагентами типа H—X образуют преимущественно или исключительно продукты замещения атома фтора у С-атома иминной группы. Многочисленные примеры реакций этого типа приведены в книге [5] и обзоре [6].

Такой характер реакционной способности фторсодержащих иминов первой группы связан, по-видимому, с повышенной асимметрией π-орбитали связи C=N, что обусловлено эффектами атома фтора; благодаря этому исключается возможность согласованного присоединения нуклеофила и процесс осуществляется по ступенчатому пути.

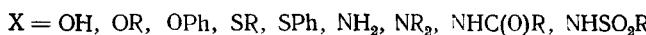
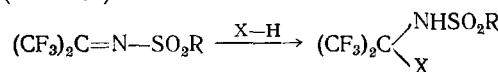
В пользу таких представлений можно привести отсутствие прямых корреляций между нуклеофильностью реагентов и условиями их реакции с N-трифторметилдифторкарбонилимином (пентафтор-2-азапропеном) [6]. Доказательство невозможности согласованных превращений для соединений этого типа получены при изучении взаимодействия полифторалкилгидроксамоилгалогенидов с триэтиламином [161—165], где в результате согласованного дегидрогалогенирования должны образоваться окиси нитрилов. В этих работах показано, что направление реакции мало зависит от строения полифторалкильной группы и определяется исключительно природой галогена у связи C=N. Так, если взаимодействие гидроксамоилфторидов с триэтиламином в любых условиях в присутствии диполярофилов и без них приводит к олигомерам [162, 162]



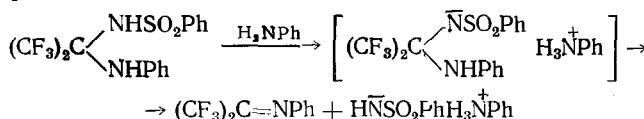
то соответствующие гидроксамоилхлориды и, особенно, гидроксамоилбромиды в мягких условиях превращаются триэтиламином в соответствующие окиси нитрилов, зафиксированные по продуктам [2+3]-циклического присоединения [163—165].

Ко второй группе фторсодержащих иминов, образующих с нуклеофильными агентами продукты присоединения, следует отнести ацил-, сульфинил- и сульфонилимины. В реакциях с нуклеофильными агентами наиболее широко изучены сульфонилимины полифторкетонов [166–173].

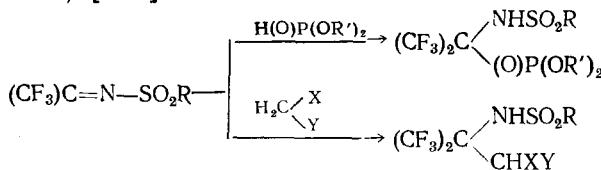
В работах [166–168] показано, что метан- и бензолсульфонилимины полифторкетонов энергично взаимодействуют с протонсодержащими нуклеофильными реагентами, причем во многих случаях однозначное осуществление этих реакций возможно лишь в разбавленных растворах при охлаждении и медленном введении нуклеофила в сферу реакции. В оптимальных условиях почти количественно идут реакции со спиртами алифатического ряда,  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельными спиртами, этиленхлоридрином и фенолом ( $0\text{--}20^\circ$ ), тиолами ( $-40^\circ$ ), аминами ( $-50\text{--}-40^\circ$ ), амидами карбоновых кислот (в том числе фторзамещенных), мочевиной и сульфамидами ( $50\text{--}60^\circ$ ):



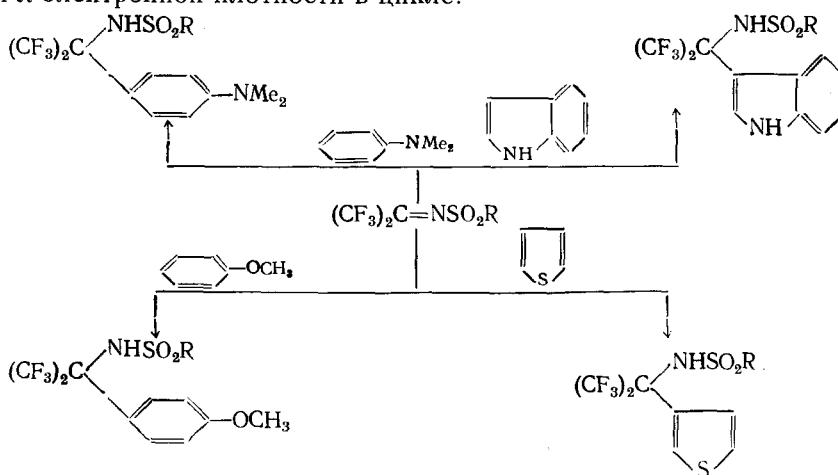
Особенно энергично реагируют сульфонилимины полифторкетонов с достаточно сильными основаниями. В этом случае возможны побочные реакции, обусловленные появлением избытка основания в сфере реакции [166, 167]:



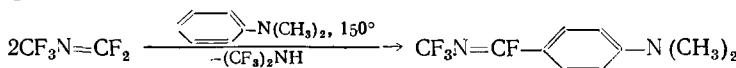
Мягко, в отсутствие катализаторов, осуществляются реакции сульфонилиминов полифторкетонов с РН- и CH-кислотами, такими, как диалкилfosфиты ( $20^\circ$ ) [169], малоновый, ацетоуксусный эфиры и ацетилацетон ( $20\text{--}50^\circ$ ) [170]:



Необычно легко алкилируются сульфонилиминами полифторкетонов ароматические соединения  $\pi$ -донорной природы: N, N-диметиланилин ( $-40^\circ$ ) [171], индол ( $20^\circ$ ) [172], анизол и тиофен ( $50\text{--}60^\circ$ ) [171, 173]. Алкилирование осуществляется региоспецифично по месту максимальной  $\pi$ -электронной плотности в цикле:

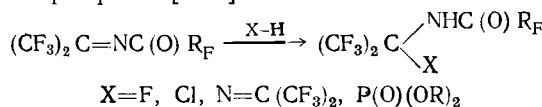


Во всех этих реакциях сульфонилимины полифторкетонов выступают как «мягкие»  $\pi$ -кислоты, что подтверждено методом конкурентных реакций [168]. Этой особенностью, обусловливается согласованный механизм присоединения, что существенно отличает сульфонилимины от иминов первой группы, для которых многие из приведенных реакций либо не осуществляются, либо требуют крайне жестких условий, например [174]:

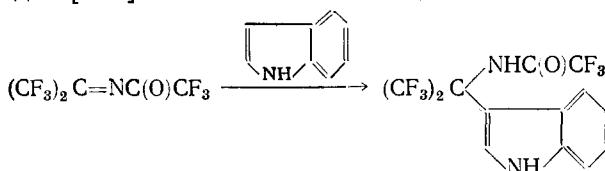


Близки к сульфонилиминам по условиям реакций с нуклеофильными реагентами перфторацилимины, сульфинилимины, диалоксифосфорилимины и ацилимины гексафторацетона, отличающиеся крайне низким энергетическим барьером  $Z/E$ -превращений.

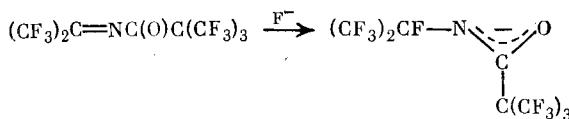
Перфторацилимины гексафторацетона являются, по-видимому, еще более сильными  $\pi$ -кислотами, чем сульфонилимины. Наряду с обычными нуклеофилами [24, 108], они в отсутствие катализаторов в мягких условиях присоединяют галогеноводороды [144], имин гексафторацетона [73] и диалкилfosфиты [175]:



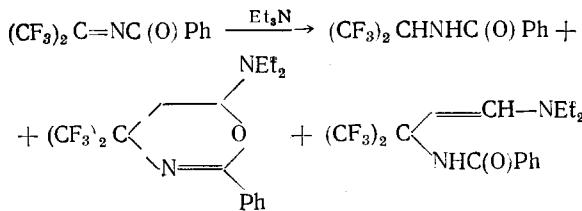
Трифторацетилимин гексафторацетона экзотермично (при охлаждении) алкилирует индол [172]:



Известен единственный пример взаимодействия ацилиминов с фторид-ионом. Как показано в работе [106], перфторпивалилимин гексафторацетона экзотермично присоединяет фторид цезия, образуя устойчивую до  $130^\circ$  соль:



По имеющимся данным, экзотермично взаимодействуют со спиртами, тиолами и аминами сульфинилимины [58], а с водой и спиртами диалоксифосфорилимины [57] гексафторацетона. При  $20^\circ$  спирты, амины и сульфамиды присоединяются к сульфонилиминам трифторацетальдегида [176]. Высокоактивны в реакциях со спиртами, тиолами, аминами и амидами кислот ацилимины полифторкетонов [20, 56]. Электрофильные свойства ацилиминов гексафторацетона столь высоки, что они способны «вырывать» гидрид-анион из молекулы триэтиламина [177]:

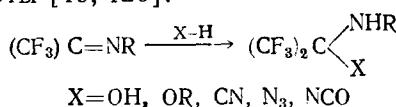


Менее активны в отношении нуклеофильных агентов другие фторсодержащие имины: незамещенные при азоте имины полифторкетонов,

полифторированные азометины алифатического ряда, анилы, гидразоны, азины и N-фторимины. Они образуют как бы промежуточную группу иминов между дифтор- или фторкарбонилиминами, с одной стороны, и сульфонил- или ацилиминами, с другой.

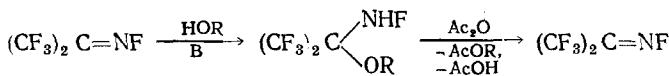
Все эти соединения энергично присоединяют в отсутствие катализаторов такие высокососновные нуклеофилы как аммиак, амины, гидразины, что показано на примерах реакций иминов и анилов гексафторацетона [17, 19, 26, 53, 140], перфторгуанидинов, перфторамидинов и N-фториминов перфторкетонов [8, 10], а также гексафторацетоназина [115]. Тиолы присоединяются к анилам [140] и алкенилиминам [119] гексафторацетона в отсутствие катализаторов также без нагревания. Условия взаимодействия с оксисоединениями сильно зависят от нуклеофильных свойств оксисоединения и электрофильтности имина.

Так, имин гексафторацетона, его N-алкил- и N-арилпроизводные присоединяют низшие спирты при умеренном нагревании или в присутствии катализаторов без нагревания [17, 26, 78, 140]. При катализе основаниями с имином гексафторацетона взаимодействуют HCN,  $\text{HN}_3$ ,  $\text{HNCO}$  и кислые спирты [19, 120]:



Присоединению благоприятствуют протофильтные растворители, способствующие образованию несольватированных анионидных частиц. Аналогичные закономерности имеют место и в ряду N-фториминов [8, 10].

Даже такие сильные электрофилы как пентафторгуанидин и пентрафторамидины, легко присоединяющие низшие спирты, с низкоосновными оксисоединениями взаимодействуют только при нуклеофильном катализе [178, 179]. Менее сильные электрофилы, например N-фторимины полифторкетонов, даже с алифатическими спиртами реагируют только в присутствии оснований, образуя легко разлагающиеся аддукты [8, 10]:



Особенностью свойств промежуточной группы фторсодержащих иминов, кроме резко выраженной зависимости условий их реакций с нуклеофилами от основности последних, следует считать характерное и для иминов углеводородного ряда чрезвычайно сильное влияние стерических факторов на условия и даже возможность присоединения реагента по связи  $\text{C}=\text{N}$ . Увеличение объема заместителя у иминного азота или у нуклеофильного центра реагента приводит к резкому изменению параметров реакции, так что в ряде случаев даже высокоосновные амины не образуют аддуктов с фторсодержащими иминами.

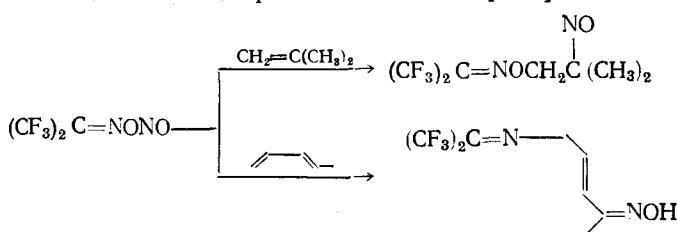
Следующая особенность состоит в том, что многие из фторсодержащих иминов этой группы отличаются повышенной склонностью к ступенчатому присоединению нуклеофильных реагентов. Это определяет оптимальные условия их реакций с нуклеофилами, возможность осуществления рассмотренных выше (стр. 414) реакций с электрофилами при нуклеофильном действии и многочисленных необычных превращений N-фториминов, связанных с образованием азанионов [8]. В этом отношении имины промежуточной группы как бы проявляют свойства дифтор- и фторкарбонилиминов с тем отличием, что вместо продуктов замещения дают продукты присоединения.

Таким образом, в системах фторсодержащий имин — нуклеофил проявился широкий спектр реакционной способности рассматриваемых соединений: от типичных ступенчатых превращений до чрезвычайно мягких согласованных реакций. В первом типе превращений контрастно оттенилась и усилилась одна из сторон реакционной способности известных в углеводородном ряду дихлоркарбонилиминов, а во втором —

необычная химия иминиевых соединений. Вместе с тем отмеченные аналогии следует считать поверхностными. В действительности изучение фторсодержащих иминов как электрофильных агентов привело к открытию самых эффективных предшественников азанионов, наиболее сильных из известных «мягких»  $\pi$ -кислот и множества соединений с промежуточными свойствами.

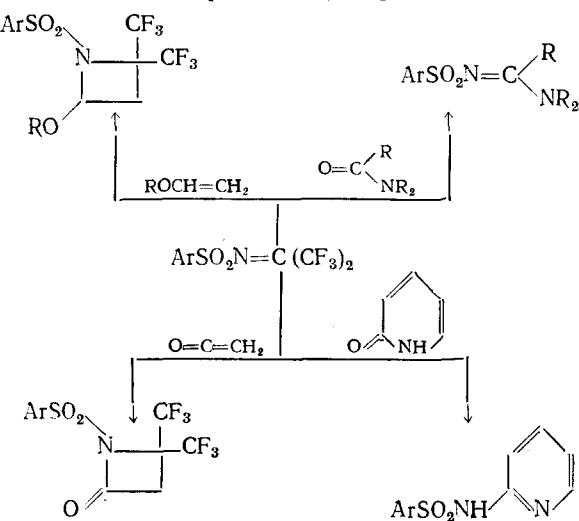
### 3. Реакции циклоприсоединения

Различные представители фторсодержащих иминов в реакциях циклоприсоединения изучены в неодинаковой мере. Фторсодержащие оксины и их производные, по-видимому, еще не вовлекались в циклоприсоединение. Показано только, что в некоторых их реакциях с непредельными соединениями, где можно было ожидать образования [2+2]- и [4+2]-циклоаддуктов, получены ациклические вещества. Это имеет место при нагревании в жестких условиях смесей гексафторизопропилиденаминоокси-N,N-бис(трифторметил)амина с полифторалканами [139] (см. стр. 409). Аналогично взаимодействует нитрит оксима гексафторацетона с полифторалканами при 180–190°C [180], а с этиленовыми соединениями и 1,3-диенами при –50 ÷ –15°C [181]:



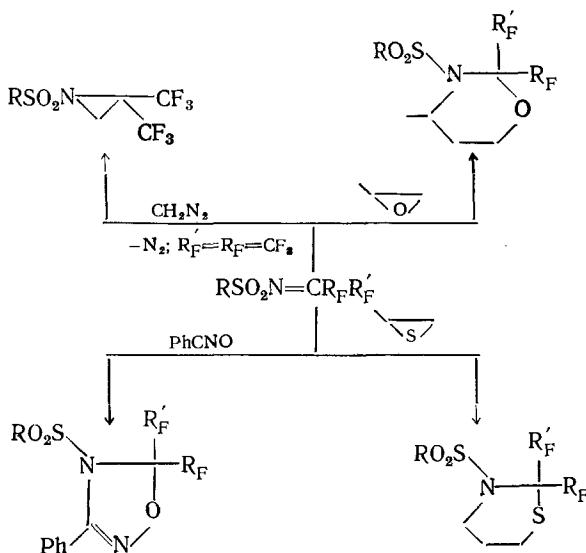
Похоже, что многоцентровая  $\pi$ -орбиталь производного фторсодержащего оксима не имеет общих элементов симметрии с  $\pi$ -орбиталями алканов и 1,3-диенов, т. е. реакции согласованного [2+2]- и [4+2]-циклоприсоединения в данном случае запрещены.

Фторсодержащие азометины несколько более активны в процессах циклоприсоединения, чем углеводородные аналоги, и склонность этих соединений к циклообразованию резко возрастает с повышением электроноакцепторных свойств заместителя у иминного азота. Наиболее активны из соединений этого ряда сульфонилимины полифторкетонов. Как показано на примере *n*-толуолсульфонилимина гексафторацетона, при сильном охлаждении они образуют [2+2]-циклоаддукты с кетеном и алкилвиниловыми эфирами [21, 22]. Бензолсульфонилимин гексафторацетона энергично взаимодействует с карбоксамидами по механизму циклоприсоединения — распада [182]:

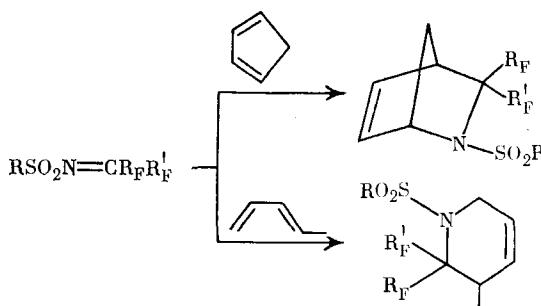


Эти данные свидетельствуют о том, что по склонности к [2+2]-цикло-присоединению фторсодержащие сульфонилимины не имеют равных в органической химии.

Весьма активны сульфонилимины полифторкетонов и в процессах [3+2]-цикlopрисоединения. Их взаимодействие с диазоалканами имеет место даже при  $-60^{\circ}$  и сопровождается элиминированием азота [168], что присуще реакциям диазоалканов, контролируемым низшими свободными молекулярными орбиталями (НСМО) имина и реализующимся через симметричное переходное состояние. Бензолсульфонилимин гексафторацетона легко взаимодействует с окисью бензонитрила, по-видимому, по ступенчатому пути [161]. Гладко, в типичных для согласованных реакций условиях сульфонилимины полифторкетонов вступают в [3+2]-цикlopрисоединение с оксиранами и тиiranами [183, 184]:



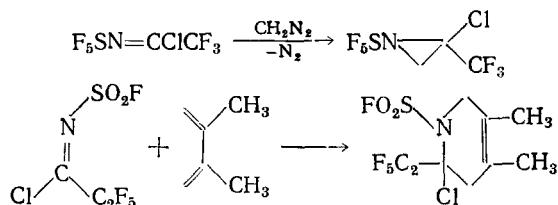
В необычно мягких условиях осуществляется [4+2]-цикlopрисоединение сульфонилиминов полифторкетонов [166]. С циклопентадиеном они гладко реагируют только при сильном охлаждении ( $-50^{\circ}$ ). *цикло, транс*-Пиперилен также вступает в эту реакцию при пониженной температуре:



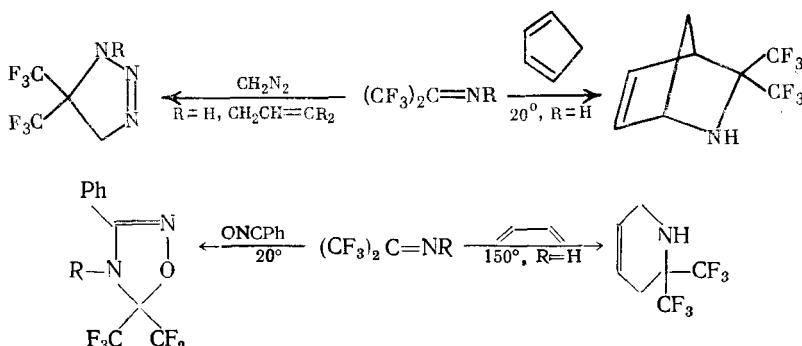
Однако  $\alpha,\beta$ -непредельные альдегиды и кетоны не удалось включить в цикlopрисоединение с сульфонилиминами полифторкетонов. Приведенные свойства сульфонилиминов полифторкетонов в реакциях [2+2]- и [4+2]-цикlopрисоединения необычны и их следует рассматривать как исключительный случай с точки зрения правил Вудворда–Гофмана.

Известны другие примеры цикlopрисоединения высокоэлектрофильных фторсодержащих иминов. Например, *n*-толуолсульфонилимин трифторацетальдегида [37] легко образует [4+2]-циклоаддукт с 2,3-диметилбутадиеном. Предельные случаи необычно высокой склонности к цикlopрисоединению известны среди фторсодержащих иминов других

типов, в том числе и среди галогенкарбонилиминов [186, 187]:



С понижением электронооттягивающих эффектов заместителя у иминного азота фторсодержащих азометинов их способность к [2+2]-цикlopрисоединению резко падает. Так, имин гексафторацетона взаимодействует с изобутиленом при нагревании выше  $200^\circ$ , образуя продукт «еновой» реакции [188]. Несколько менее сильно снижается активность в процессах [3+2]- и [4+2]-цикlopрисоединения [19, 188–191]:

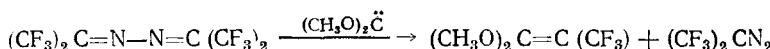


Следует обратить внимание на тот факт, что диазометан вступает в эти реакции как 1,3-диполь [188, 190], а не как предшественник карбена.

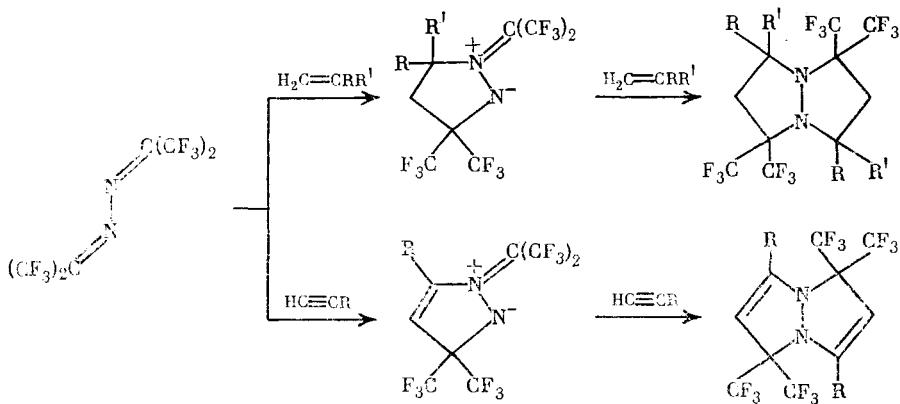
N-Фторимины обычно более активны в реакциях циклоприсоединения, чем фторсодержащие алкил- и арилимины. Они достаточно гладко образуют [3+2]- и [4+2]-циклоаддукты с диазометаном и 1,3-диенами соответственно. Некоторые из соединений этого ряда, например перфторгуанидины и амидины, в реакциях [4+2]-циклоприсоединения даже более активны, чем сульфонилимины полифторкетонов. Однако и эти соединения, в отличие от сульфонилиминов, дают с диазометаном продукты [3+2]-циклоприсоединения [8].

Практически не изучены в реакциях циклоприсоединения фторсодержащие гидразоны. Вместе с тем известный факт мягкой спонтанной или кислотно-катализируемой димеризации N,N-диметилгидразона гексафторацетона [53] (стр. 412) служит веским доказательством их способности к циклообразованию.

Особое место в химии фторсодержащих иминов занимают перициклические реакции фторсодержащих азинов и, особенно, гексафторацетоназина. Попытки вовлечь это соединение в [1+2]-циклоприсоединение приводят либо к расщеплению иминной связи [109]



либо к продуктам превращений первичных [1+2]-циклоаддуктов [55, 116–119, 192] (см. стр. 407). Только кетен [114] и диазометан [115] удалось включить в реакции по связи C=N с образованием [2+2]- и [3+2]-циклоаддуктов соответственно (стр. 407). В других многочисленных реакциях гексафторацетоназина с непредельными соединениями чаще всего получаются 1,5-диазабицикло[3.3.0]октаны и 1,5-диазабицикло[3.3.0]окта-2,6-диены, с промежуточным образованием циклических азометин-иминов (см. работы [193–196] и цитируемые в них литературу):



Таким образом, взаимодействие гексафторацетоназина с непредельными соединениями осуществляется как двуступенчатый процесс перекрестного [2+3]-циклоприсоединения. По этому пути реагируют с гексафторацетоназином этилен, ацетилен, моноалкил- и моноарил замещенные этилены и ацетилены, геминальные диалкил- и диарил этилены, алкилвиниловые эфиры, аллоксиацетилены, инамины, некоторые циклоалкены, 1,3-диены, акрилаты и др.

В реакциях гексафторацетоназина с геминальными диалкилэтиленами, 1,3-диенами, аллоксиацетиленами, инаминами и т. п. промежуточные азометин-имины оказались достаточно стабильными. Эти соединения удалось выделить, доказать их строение спектральными методами, рентгеноструктурными исследованиями [193, 196–200] и изучить их свойства. Промежуточные продукты этих реакций явились предшественниками 1,5-диазабицикло[3, 3, 0]окт-2-енов, алкенилгидразонов гексафторацетона и фторазотсодержащих гетероциклов (1,2-диазепинов, пиразолов, пиразолинов, пириддинов, производных пиридина, триазина и др.) [192–212].

Изучениеperiциклических реакций гексафторацетоназина обогатило органическую химию новыми примерами интрамолекулярных 1,3-, 1,4- и каскадных протонных смещений, необычных 1,4-сигматропных переходов  $\text{CF}_3$ -группы, примерами необычных интрамолекулярных электроциклических реакций. Однако наиболее важным итогом исследования гексафторацетоназина следует считать установление особенности реакционной способности азинов как 1,3-диполярных систем атомов, реализованных в четырехцентровом фрагменте  $\text{C}=\text{N}=\text{N}=\text{C}$ . Установленные закономерности его реакций с непредельными соединениями отражают особенности процессов [2+3]-циклоприсоединения НСМО-контролируемого типа и имеют важное значение в синтетической органической химии.

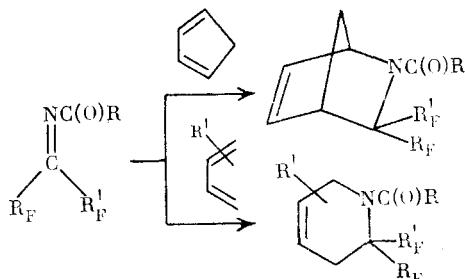
Новое в химию иминов внесли исследования periциклических реакций фторсодержащих кетениминов [11]. Их способность к циклоприсоединению более высока, чем в случае известных нефтотирированных триарилкетениминов и, подобно фторсодержащим азометинам, заметно возрастает с повышением электронооттягивающих эффектов заместителя у иминного азота. В отличие от триарилкетениминов, фторсодержащие кетенимины в реакциях [2+2]- и [3+2]-циклоприсоединения с алкилвиниловыми эфирами, ацетиленами, октафторизобутиленом, диазометаном и нитронами предоставляют исключительно иминную связь. Аналогично осуществляется димеризация фторсодержащих кетениминов при нуклеофильном воздействии «мягкими» основаниями. Только димеризация в присутствии «жестких» оснований и эпиминирование этих соединений затрагивают углерод-углеродную связь. Таким образом, фторалкильные заместители в кумулированной системе  $\text{C}=\text{C}=\text{N}$  оказывают большие активирующие эффекты на иминную, чем на углерод-углеродную связь. Активирующие эффекты перфторалкильных групп вызывают снижение донорных свойств иминной группы и, следо-

вательно, контролируемые высшими заполненными молекулярными орбиталами реакции, характерные для углеводородных кетениминов, в случае фторсодержащих кетениминов сменяются HСМО-контролируемыми процессами.

Интересным следствием активирующих эффектов перфторалкильных групп оказалось появление необычных свойств в ряду N-арил-бис(трифторметил)кетениминов, где иминная группа связана с сопряженной системой. Первичные перециклические реакции в этом случае сопровождаются электроциклическими превращениями с участием ароматических систем. Формально оба типа осуществляются как процесс [1+4]-циклоприсоединения в присутствии карбеноидной частицы и как реакция [2+4]-циклоприсоединения при взаимодействии с алканами или ацетиленами донорного типа. Эти мягкие превращения открыли перспективу синтеза недоступных ранее фторсодержащих производных индола и хинолина, а в принципе могут быть использованы и для синтеза других фторазотсодержащих гетероциклов [11].

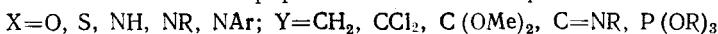
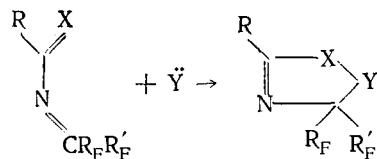
Большую группу фторсодержащих иминов, широко изученных в реакциях циклоприсоединения, составляют ацил-, тиоацил- и иминоацил-имины полифторкетонов. В отличие от азинов, где жесткость связи N-N препятствует формированию четырехцентровой π-орбитали в молекуле, соединениям этого типа присущее свободное вращение ацильной группы у атома азота связи C=N, что создает предпосылки для проявления реакционной способности как изолированной иминной группы, так и сопряженной системы C=N-C=X.

Свойства, обусловленные изолированной связью C=N, изучены только на примере реакций [4+2]-циклоприсоединения цикlopентадиена и ациклических 1,3-диенов к ацетил- и перфторацилиминам полифторкетонов [213, 214]:



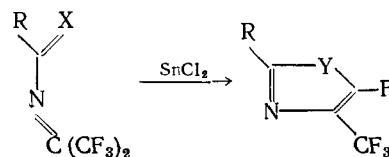
Особо активными в этих реакциях оказались перфторацилимины. Циклоаддукты с цикlopентадиеном удается выделить, только осуществляя реакцию при сильном охлаждении; даже с ациклическими 1,3-диенами перфторацилимины взаимодействуют при пониженных температурах. Ацетилимин гексафторацетона вступает в эти реакции при комнатной температуре.

Значительно более широко изучены свойства ацил-, тиоацил- и иминоацилиминов полифторкетонов как четырехцентровых сопряженных систем. Карбены, карбеноидные частицы и предшественники карбенов энергично взаимодействуют с этими соединениями по механизму [1+4]-циклоприсоединения:

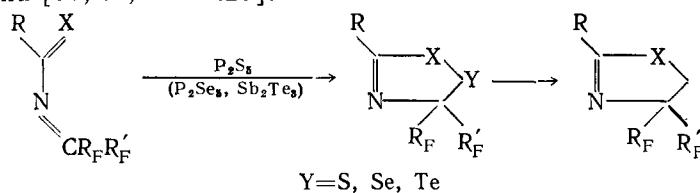


В реакцию вовлечены диазометан [21], дихлор-, диметоксикарбен и комплексы карбенов с пентакарбонилом хрома [83, 109, 215–217], изонитрилы [83, 216–220], триалкилфосфиты [73, 87, 221–224]. Подобно карбеноидным частицам вступает в реакцию и дихлорид олова, однако

первичный аддукт претерпевает распад и образуются 1,3-азолы [225, 226]:

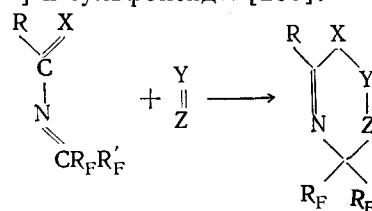


Необычно высоким оказалось средство ацил-, тиоацил- и аминоацил-иминов к атомам серы, селена и теллура. Нагревание иминов с пентасульфидом или пентаселенидом фосфора, теллуридом сурьмы приводит к [1+4]-циклоаддуктам, которые затем вступают в дальнейшую реакцию обмена [79, 82, 227–229]:



$Y=S, Se, Te$

Чрезвычайно мягко в большинстве случаев осуществляются реакции [2+4]-цикlopрисоединения непредельных соединений к ацил-, тиоацил- и иминоацилиминам полифторкетонов. В эти превращения вступают алкены донорного типа [21], алкилвиниловые эфиры [21, 230], кетен [21, 231], сульфены и алcoxисиацилены [232], альдегиды ароматического ряда [233, 234],  $\alpha,\beta$ -непредельные альдегиды [214, 235], нитрилы карбоновых кислот [234], цианамиды [84], различные алкенилцианиды [214, 236, 237] и сульфоксиды [238]:

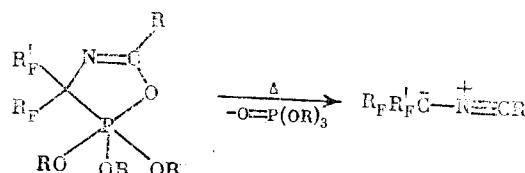


$X=O, S, NH, NR, NAr$

Диенофильные свойства перечисленных соединений обычно возрастают с увеличением их донорных свойств, что свидетельствует о НСМО-контролируемых механизмах рассмотренных превращений.

Из гетеродиенов рассмотренного ряда максимально активны перфторацилимины, которые образуют [1+4]- и [2+4]-циклоаддукты, как правило, при сильном охлаждении. Эти соединения следует рассматривать как наиболее активные гетеродиены из известных в органической химии в настоящее время.

Исследованияperiциклических реакций ацилиминов полифторкетонов, кроме рассмотренных выше превращений, обогатили органическую химию многими новыми примерами сигматропных превращений и электроциклических реакций. Особенно интересными оказались [1+4]-циклоаддукты ацилиминов с фосфитами, пиролиз которых приводит к высокоактивным фторсодержащим нитрил-илидам [239, 240]:



Уникальной особенностью этих 1,3-диполей является их необычно высо-

кая способность к [2+3]-циклоприсоединению не только с непредельными соединениями донорной природы, но и по связи C=N азотсодержащих гетероциклов с образованием фторазотсодержащих конденсированных систем.

\* \* \*

К настоящему времени достаточно широко исследованы многочисленные фторсодержащие аналоги иминов практически всех известных типов. Эти соединения оказались в большинстве случаев более напряженными структурами по сравнению с углеводородными аналогами, с чем связана их повышенная стабильность, уникальное сочетание свойств, специфика оптимальных условий и путей образования.

Введение фтора и фторалкильных групп к связи C=N обычно подавляет амфотерный характер иминов и сообщает им отчетливо выраженные электрофильтные свойства, которые необычно сильно зависят от природы и положения фторсодержащих и других заместителей у иминной связи. Эффекты взаимного влияния заместителей при высокополяризуемой связи C=N приводят в данном случае либо к ее сильной инактивации, либо к резкому повышению способности включаться в ступенчатые или согласованные превращения. Поэтому химия фторсодержащих иминов контрастна. Она особенно богата примерами чрезвычайно реакционноспособных и нереакционноспособных соединений со связью C=N.

Указанная особенность свойств фторсодержащих иминов позволяет считать эти соединения идеальным объектом для теоретических исследований. Сравнительное рассмотрение на электронном уровне фторсодержащих иминов и их нефтоторированных аналогов представляет в настоящее время один из перспективных подходов к созданию общих молекулярно-орбитальных моделей органических соединений и их реакций.

Особый теоретический интерес представляют фторсодержащие азометины, воспроизводящие многие свойства нефтоторированных солей иминия. Доступность, стабильность, удобные для исследований физико-химические свойства и высокая реакционная способность позволяют считать перспективным использование отдельных представителей этих соединений при моделировании многочисленных биохимических превращений, связанных с образованием и метаболизмом биогенных шиффовых оснований. Можно ожидать, что более широкие исследования пространственных эффектов и стереохимии в реакциях с участием фторсодержащих иминов окажут плодотворное влияние на понимание химической природы многих процессов жизнедеятельности.

Прикладные аспекты фторсодержащих иминов длительное время были связаны лишь с химией высоконапряженных, богатых энергией N-фториминов. Однако в последнее десятилетие резко повысился интерес к различным фторсодержащим иминам как к предшественникам разнообразных ациклических и алициклических фторазотсодержащих соединений. Уже накопленные к настоящему времени сведения позволяют считать перспективным использование фториминов для введения полифторалкильных групп в разнообразные целевые структуры, что открывает возможность их применения в синтезах физиологически активных веществ и технически важных продуктов, а также для получения высокоценных материалов. Все это свидетельствует о том, что достигнутые к настоящему времени успехи в изучении фторсодержащих иминов являются лишь началом развития чрезвычайно богатой области химии фторорганических соединений с электрофильтной связью C=N.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. The Chemistry of the Carbon — Nitrogen Double Bond/Ed. by S. Patai. New York: Interscience, 1970.
2. The Chemistry of Double Bounded Functional Groups/Ed. by S. Patai. New York: Interscience, 1977.

3. Advances in Organic Chemistry, v. 9/Ed. by E. C. Taylor. New York: Interscience, 1976, p. 107.
4. Шеннард У., Шартс К. Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972.
5. Hudlicky M. Chemistry of Organic Fluorine Compounds. New York: Ellis Harwood Ltd., 1976.
6. Knunyants I. L., Gontar A. F. In: Soviet Scientific Reviews. Chemistry Reviews, v. 5, London — New York: Harwood Acad. Publ., 1983.
7. Панкратов А. В. Химия фторидов азота. М.: Химия, 1973.
8. Фокин А. В., Узун А. Т., Столяров В. П. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1995.
9. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кузнецова Л. Д. Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 24. М.: Химия, 1976.
10. Dyatkin B. L., Makarov K. N., Knunyants I. L. Tetrahedron, 1971, v. 27, p. 51.
11. Гамбарян Н. П. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1251.
12. Simmons H. E., Wiley D. W. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 2288.
13. Костяновский Р. Г. Докл. АН СССР, 1961, т. 139, с. 887.
14. Andreades S. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 4157.
15. Кнунянц И. Л., Гамбарян Н. П., Чень Цин-Юнь, Рохлин Е. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1962, с. 684.
16. Кнунянц И. Л., Гамбарян Н. П., Рохлин Е. М., Чень Цин-Юнь, Зейфман Ю. В. Тезисы докл. Всесоюзн. конф. по химии фторорганических соединений. Новосибирск: ИОХ СО АН СССР, 1964, с. 23.
17. Зейфман Ю. В., Гамбарян Н. П., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 450.
18. Зейфман Ю. В., Гамбарян Н. П., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1965, т. 10, с. 235.
19. Middleton W. J., Krespan C. G. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 1398.
20. Зейфман Ю. В., Гамбарян Н. П., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 2046.
21. Зейфман Ю. В., Гамбарян Н. П., Симонян Л. А., Минасян Р. Б., Кнунянц И. Л. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 2476.
22. Зейфман Ю. В., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1967, с. 173, с. 354.
23. Ильин Г. Ф., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Тезисы докл. симпозиума: Синтез, свойства и применение фторсодержащих кетонов и дикетонов. Свердловск: Ин-т химии УНЦ АН СССР, 1979, с. 24.
24. Крюков Л. Н., Исаев В. Л., Малькевич Л. Ю., Трусканова Т. Д., Стерлин Р. Н., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1976, т. 21, с. 232.
25. Вершинин В. Л., Васильев Н. В., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А., Фокин А. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., в печати.
26. Зейфман Ю. В., Гамбарян Н. П., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1963, т. 153, с. 1334.
27. Moslot A. C., Hornung F. C. Anal. Letters, 1970, v. 3, p. 205.
28. Ягупольский Ю. Л., Ильченко А. Я., Корженевская Н. Г., Ягупольский Л. М. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 166.
29. Barbour A. K., Boxton M. W., Coe P. L., Stephens R., Tatlow J. C. J. Chem. Soc., 1961, p. 808.
30. Герасимова Г. Н., Василевская Т. Н., Бархаш В. А., Ворожцов Н. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 450.
31. Василевская Т. Н., Батурина И. И., Коллегова М. Н., Герасимова Т. Н., Бархаш В. А. Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 1230; White W. L., Filler R. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 2062.
32. Герасимова Т. Н., Семиколенова Н. В., Фокин Е. П. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1977, вып. 2, с. 142.
33. Фоменко Т. В., Герасимова Т. Н., Фокин Е. П. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, т. 24, с. 92.
34. Кнунянц И. Л., Баргамова М. Д., Плетнев С. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1861.
35. Atherton J. H., Fields R., Haszeldine R. N. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 366.
36. McBee E. T., Burton T. M. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 3902.
37. Kresze G., Albrecht R. Chem. Ber., 1964, B, 97, S. 490.
38. Кнунянц И. Л., Баргамова М. Д. Докл. АН СССР, 1975, т. 223, с. 1371.
39. Кнунянц И. Л., Баргамова М. Д. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 1912.
40. Кнунянц И. Л., Баргамова М. Д. Там же, 1977, с. 1916.
41. Кнунянц И. Л., Быховская Э. Г., Сизов Ю. А., Гонтарь А. Ф. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 105.
42. Кнунянц И. Л., Баргамова М. Д., Плетнев С. И. Авт. свид. СССР 869262 (1980); Бюлл. изобр., 1982, № 14, с. 322.
43. Плетнев С. И., Баргамова М. Д., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1092.
44. Кнунянц И. Л., Чень Цин-Юнь, Гамбарян Н. П., Рохлин Е. М. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1960, т. 5, с. 114.
45. Gilbert E. E., Jones E. S., Sibilin J. P. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 1001.
46. Hauptstein M., Brauhn R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 4930.
47. Кнунянц И. Л., Фокин А. В., Комаров В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 466.
48. Фокин А. В., Комаров В. А., Давыдова С. М., Фросина К. В., Абдулганиева Х. А. Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 1165.

49. Фокин А. В., Воронков А. Н., Давыдова С. М., Комаров В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2598.
50. Вершинин В. Л., Васильев Н. В., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Ж. орг. хим., в печати.
51. Кнунянц И. Л., Зейфман Ю. В., Гамбaryan Н. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 1108.
52. Newallis J. P. E., Rumenawski E. J. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 3114.
53. Wright C. D., Zollinger J. L. Ibid., 1973, v. 38, p. 1075.
54. Burger K., Penninger S. Synthesis, 1978, p. 524.
55. Burger K., Fehn J., Then W. Angew. Chem., 1973, B. 85, S. 541.
56. Steglich W., Burger K., Durr M., Burgis E. Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 1488.
57. Крюков Л. Н., Витковский В. С., Крюкова Л. Ю., Стерлин Р. Н., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 355.
58. Burger K., Albanbauer J., Kafid F., Penninger S. Lieb. Ann. Chem., 1977, S. 624.
59. Weigert F. J. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 1314.
60. Weigert F. J. J. Fluor. Chem., 1972, v. 1, p. 445.
61. Вершинин В. Л., Васильев Н. В., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Ж. орг. хим., в печати.
62. Вершинин В. Л., Васильев Н. В., Соколов В. Б., Гонтарь А. Ф., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, в печати.
63. Burger K., Albanbauer J., Eggersdorfer M. Angew. Chem., 1975, B. 87, S. 816.
64. Сотников Н. В., Сокольский Г. А., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2168.
65. Panetta Ch., Casanova T., Chia-Chi Chu. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 128.
66. Давыдов А. В., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 358.
67. Давыдов А. В., Торгун И. Н., Кнунянц И. Л. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 936.
68. Hermes M. E., Braun R. A. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 2568.
69. Зейфман Ю. В., Гамбaryan Н. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 1687.
70. Осадчий С. А., Бархаш В. А. Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 1215.
71. Weygand F., Burger K., Engelhardt K. Chem. Ber., 1966, B. 99, S. 1461.
72. Герасимова Т. Н., Фокин Е. П. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 1057.
73. Крюков Л. Н., Крюкова Л. Ю., Исаев В. Л., Стерлин Р. Н., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 228.
74. Hall G. E., Middleton W. J., Roberts J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 4778.
75. De Pasquale R. J. J. Fluor. Chem., 1976, v. 8, p. 311.
76. Зейфман Ю. В., Тер-Габриэлян Е. Г., Дельцовна Д. П., Гамбaryan Н. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 396.
77. Чубурков Ю. А., Кнунянц И. Л. Там же, 1967, с. 829.
78. Ishikawa H., Kitazume T. Synthesis, 1975, p. 343.
79. Burger K., Ottlinger R., Albanbauer J. Chem. Ber., 1977, B. 110, S. 2114.
80. Burger K., Ottlinger R. J. Fluor. Chem., 1978, v. 11, p. 29.
81. Burger K., Albanbauer J., Foag W. Angew. Chem., 1975, B. 87, S. 816.
82. Burger K., Ottlinger R. Phosphor and Sulfur, 1979, v. 6, p. 47.
83. Burger K., Wassmuth U., Penninger S. J. Fluor. Chem., 1982, v. 20, p. 813.
84. Burger K., Simmerl R. Synthesis, 1983, p. 237.
85. Дельцова Д. П., Гамбaryan Н. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 852.
86. Дельцова Д. П., Гамбaryan Н. П. Там же, 1978, с. 880.
87. Burger K., Penninger S. Synthesis, 1978, p. 524.
88. Burger K., Zettl C., Hein F., Schickaneder H. Chem. Ber., 1979, B. 112, S. 2620.
89. Кнунянц И. Л., Герман Л. С., Дяткин Б. Л. Изв. АН СССР. ОХН, 1960, с. 221.
90. Дяткин Б. Л., Стерлин С. Р., Журавкова Л. Г., Мартынов Б. И., Кнунянц И. Л. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 1786.
91. Krespan C. G. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 42.
92. Prueett R. L., Barr J. T., Rapp K. E., Bahner C. T., Gibson J. D., Lafferty R. H. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 3646.
93. Parker Ch. O. Ibid., 1959, v. 81, p. 2183.
94. Mill T., Rodin J. O., Silverstein R. M., Woolf C. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 836.
95. McBee E. T., Turner J. I., Morton C. J., Stefani A. P. Ibid., 1965, v. 30, p. 3698.
96. Robson P., Roylance J., Stefens R., Tatlow J. C., Worthington R. E. J. Chem. Soc., 1964, Suppl. 1, p. 5748.
97. Doyle A. M., Pedler A. E. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 282.
98. Дворникова К. В., Платонов В. Е., Пушкина Л. Н., Соколов С. В., Татауров Г. П., Якобсон Г. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 1042.
99. Курыкин М. А., Герман Л. С., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2827.
100. Flowers W. P., Haszeldine R. N., Owen C. R., Thomas A. Chem. Commun., 1974, p. 134.
101. Плетнев С. И., Баргамова М. Д., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 408; Баргамова М. Д., Плетнев С. И., Кнунянц И. Л. Там же, 1982, с. 1439.
102. Андреев В. Г., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 2001.
103. Делягина Н. И., Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. Там же, 1974, т. 10, с. 935.
104. Виноградов А. С., Гонтарь А. Ф., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1683.
105. Wolf C., Oxenrider B. C. Пат. США 3842127 (1974); РЖХим, 1975, 16Н100.
106. Дельцова Д. П., Сафонова З. В., Гамбaryan Н. П., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1982, т. 267, с. 856.

107. Дельцова Д. П., Гамбарян Н. П., Лурье Э. П. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979, с. 1788.
108. Белоусова С. П., Васильев Н. В., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А., Николаев К. М., Фокин А. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., в печати.
109. Hoffmann R. W., Steinbach K., Lilienblum W. Chem. Ber., 1976, B. 109, S. 1759.
110. Gieren A., Burger K., Thenn W. Z. Naturforsch., 1974, B. 29b, S. 399.
111. Burger K., Fehn J., Mueller E. Chem. Ber., 1973, B. 106, S. 1.
112. Burger K., Fehn J. Angew. Chem. Int. Ed., 1972, v. 11, p. 47.
113. Дельцова Д. П., Гамбарян Н. П., Мысов Е. И., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, с. 886.
114. Burger K., Hein F., Schickaneder H., Firl I. Chem. Z., 1979, B. 103, S. 20.
115. Burger K., Tremmel S., Schickaneder H. J. Fluor. Chem., 1976, v. 7, p. 471.
116. Burger K., Thenn W., Fehn J., Gieren A., Narayanan P. Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 1526.
117. Gieren A., Narayanan P., Burger K., Thenn W. Angew. Chem., 1974, B. 86, S. 560.
118. Burger K., Fehn J., Albanbauer J., Friedl J. Angew. Chem. Int. Ed., 1972, v. 11, p. 319.
119. Burger K., George G., Fehn J. Lieb. Ann. Chem., 1972, S. 757.
120. Middleton W. J., Gale D. M., Wiley D. W., Krespan C. G. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 1485.
121. Крюков Л. Н., Крюкова Л. Ю., Исаев В. Л., Стерлин Р. Н., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 462.
122. Ruff J. K. J. Org. Chem., 1967, с. 32, р. 1675.
123. Исаев В. Л., Стерлин Р. Н., Измайлова В. М., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 18, с. 713.
124. Swindell R. F., Shreeve J. M. J. Fluor. Chem., 1972, v. 2, р. 191.
125. Swindell R. F., Bubb D. P., Omelette T. J., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 242.
126. Swindell R. F., Schreeve J. M. Chem. Commun., 1971, р. 1272.
127. Фокин А. В., Косярев Ю. М. Успехи химии, 1966, т. 35, с. 1897; ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1970, т. 15, с. 81.
128. Фокин А. В., Студнев Ю. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1812.
129. Фокин А. В., Столгров В. П., Радченко В. П. Там же, 1982, с. 1853.
130. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Кротович И. Н., Вереникин О. В. Там же, 1981, с. 2370; Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Кузнецова Л. Д., Комаров В. А. Там же, 1976, с. 489.
131. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Пасевина К. И. Там же, 1980, с. 2623.
132. Suhn D., Sundermeyer W. Chern. Ber., 1982, B. 115, S. 3334.
133. Middleton W. J., Gale D. M., Krespan C. G. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 6813.
134. Gale D. M., Middleton W. J., Krespan C. G. Ibid., 1966, v. 88, p. 3617.
135. Tordeux M., Wakselman C. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 315.
136. Sprenger G. H., Shreeve J. M. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 1770.
137. Middleton W. J. Ibid., 1971, v. 93, p. 423.
138. Armstrong S. E., Tipping A. E. J. Fluor. Chem., 1973, v. 3, p. 119.
139. Fisher R., Haszeldine R. N., Tipping A. E. Ibid., 1983, v. 22, p. 1955.
140. Ishikawa N., Kitazume T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 3260.
141. Дяткин Б. Л. Дисс. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1967; Dyatkin B. L., Mochalina E. P., Knunyants I. L. Tetrahedron, 1965, v. 21, p. 2991.
142. Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy/Ed. by L. M. Jackman. New York — London: Acad. Press, 1975, p. 253.
143. Dowson W. H., Hunter D. H., Wills Ch. J. Chem. Commun., 1980, p. 874.
144. Peterman K. E., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 2705.
145. Химия нитро- и нитрозогрупп, т. 1/Под ред. Г. Фойера. М.: Мир, 1972, с. 172.
146. Middleton W. J. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 3924.
147. Glemser O., von Halasz S. P. Chem. Ber., 1969, B. 102, S. 3333.
148. Von Halasz S. P., Glemser O. Ibid., 1970, B. 103, S. 553.
149. Пат. США 3358028 (1967); РЖХим, 1969, 11Н107.
150. Пат. США 3721694 (1973); С. А., 1973, v. 78, 13641.
151. Kirchmeier R. L., Shreeve J. M. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 2886.
152. Фокин А. В., Комаров В. А., Узун А. Т., Гуков А. М., Студнев Ю. Н. Там же, 1975, с. 727.
153. Фокин А. В., Гуков А. М., Студнев Ю. Н., Комаров В. А., Узун А. Т. Там же, 1978, с. 486.
154. Фокин А. В., Гуков А. М., Студнев Ю. Н., Комаров В. А. Узун А. Т. Там же, 1977, с. 2388.
155. Niedenzu K., Blick K. E., Miller C. D. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 975.
156. Niedenzu K., Miller C. D., Nahm F. C. Tetrahedron Letters, 1970, p. 2441.
157. Крюков Л. Н., Крюкова Л. Ю., Исаев В. Л., Стерлин Р. Н., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 115.
158. Hall D. M., Krespan C. G. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 1002.
159. Мочалина Е. П., Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. Успехи химии, 1966, т. 35, с. 979.
160. Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1970, т. 15, с. 5.
161. Васильев Н. В., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Там же, 1980, т. 25, с. 703.

162. Васильев Н. В., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Там же, 1981, т. 26, с. 350.
163. Васильев Н. В., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 2233.
164. Васильев Н. В., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Тезисы докл. IV Всесоюзн. конф. по химии фторорганических соединений. Ташкент, 1982, с. 165.
165. Коломиец А. Ф., Васильев Н. В., Сокольский Г. А. Тезисы докл. III Московской конф. по органической химии и технологии. М., 1982, с. 103.
166. Ильин Г. Ф., Коломиец А. Ф. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1980, т. 25, с. 705.
167. Ильин Г. Ф., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Там же, 1981, т. 26, с. 714.
168. Ильин Г. Ф., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Тезисы докл. III Московской конф. по органической химии и технологии. М., 1982, с. 102.
169. Ильин Г. Ф., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2143.
170. Ильин Г. Ф., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 1096.
171. Ильин Г. Ф., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1980, т. 25, с. 109.
172. Фокин А. В., Чкаников Н. Д., Вершинин В. Л., Коломиец А. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., в печати.
173. Ильин Г. Ф., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 2220.
174. Петров В. А., Тилькунова Н. А., Гонтарь А. Ф., Быховская Э. Г., Кнуяняц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2187.
175. Крюков Л. Н., Крюкова Л. Ю., Коломиец А. Ф. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 2133.
176. Albrecht R., Kresze G., Mlakar B. Chem. Ber., 1964, B. 97, S. 483.
177. Сафонова З. В., Симонян Л. А., Гамбaryan Н. П. Арм. хим. ж., 1979, т. 32, с. 315.
178. Фокин А. В., Галахов В. С., Радченко В. П., Столяров В. П. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1970, с. 199.
179. Фокин А. В., Комаров В. А., Гуков А. М., Узун А. Т. Там же, 1976, с. 1817.
180. Исаев В. Л., Малькевич Л. Ю., Трусканова Т. Д., Стерлин Р. Н., Кнуяняц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1975, т. 20, с. 222, 595.
181. Трусканова Т. Д., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Ж. орг. химии, 1981, т. 18, с. 1165.
182. Фокин А. В., Чкаников Н. Д., Вершинин В. Л., Коломиец А. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., в печати.
183. Ильин Г. Ф., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 2216.
184. Фокин А. В., Коломиец А. Ф., Ильин Г. Ф., Федюшина Т. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1872.
185. Фокин А. В., Коломиец А. Ф. Химия тиранов. М.: Наука, 1978.
186. Logothetis A. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 3049.
187. Roesky H. W., Gieren H. H. Z. anorg. allg. Chem., 1970, B. 370, S. 177.
188. Зейфман Ю. В., Гамбaryan Н. П., Кнуяняц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1472.
189. Кнуяняц И. Л., Зейфман Ю. В. Там же, 1967, с. 711.
190. Burger K., Fehn J. Lieb. Ann. Chem., 1972, S. 757.
191. Симонян Л. А., Зейфман Ю. В., Гамбaryan Н. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1916.
192. Burger K., Thenn W., Schickaneder H. J. Fluor. Chem., 1975, v. 6, p. 59.
193. Forschaw T. P., Tipping A. E. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 2404.
194. Armstrong S. E., Tipping A. E. J. Chem. Soc., Perkin Trans., I, 1975, p. 1411.
195. Burger K., Hein F., Zettl C., Schickaneder H. Chem. Ber., 1979, B. 112, S. 2609, 2620.
196. Burger K., Dengler O., Hubl D. J. Fluor. Chem., 1982, v. 19, p. 589.
197. Burger K., Thenn W., Gieren A. Angew. Chem., 1974, B. 86, S. 481.
198. Gieren A., Narayanan P., Burger K., Thenn U. Ibid., 1974, B. 86, S. 482.
199. Armstrong S. E., Tipping A. E. J. Chem. Soc., Perkin Trans., I, 1975, p. 538.
200. Burger K., Hein F. Lieb. Ann. Chem., 1979, S. 133.
201. Burger K., Schickaneder H., Pinzel M. Chem. Z., 1976, B. 100, S. 90.
202. Burger K., Schickaneder H., Thenn W., Ebner G., Zettl C. Lieb. Ann. Chem., 1976, S. 2156.
203. Burger K., Schickaneder H., Prox A. Tetrahedron Letters, 1976, p. 4255.
204. Hein F., Burger K., Firt J. Chem. Commun., 1979, p. 792.
205. Burger K., Hein F., Jannitsopoulas G. Chem. Ber., 1980, B. 113, S. 3396.
206. Burger K., Zettl C. Chem., Z., 1980, B. 104, S. 71.
207. Burger K., Hein F., Dengler O., Elguero J. J. Fluor. Chem., 1982, v. 19, p. 437.
208. Burger K., Dengler O., Hubb D. Ibid., 1982, v. 19, p. 589.
209. Burger K., Hein F. Lieb. Ann. Chem., 1982, S. 853.
210. Burger K., Hein F., Firt J. Z. Naturforsch., 1982, B. 37b, S. 361.
211. Burger K., Schickaneder H., Zettl C. Lieb. Ann. Chem., 1982, S. 1741.
212. Burger K., Schickaneder H., Zettl C., Dengler O. Ibid., 1982, S. 1730.
213. Крюков Л. Н., Крюкова Л. Ю., Коломиец А. Ф. Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 2629.
214. Крюков Л. Н., Крюкова Л. Ю., Коломиец А. Ф. Там же, 1982, т. 18, с. 1873.
215. Fischer E. O., Weiss K., Burger K. Chem. Ber., 1973, B. 106, S. 1581.
216. Burger K., Goth H., Schontrag W., Firt J. Tetrahedron, 1982, v. 38, p. 287.
217. Burger K., Ottlinger R. Chem. Z., 1977, B. 101, S. 402.

218. Гамбарян Н. П., Рохлин Е. М., Зейфман Ю. В., Симонян Л. А., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1966, т. 166, с. 864.
219. Тер-Габриэлян Е. Г., Гамбарян Н. П., Зейфман Ю. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1888.
220. Burger K., Goth H., Hohenberger W. Chem. Z., 1977, B. 101, S. 453.
221. Burger K., Fehn J., Moll E. Chem. Ber., 1971, B. 104, S. 1826.
222. Albänbauer J., Burger K., Burgis E., Marguardins D., Schall L., Lieb. Ann. Chem., 1976, S. 36.
223. Burger K., Goth H. J. Fluor. Chem., 1980, v. 11, p. 749.
224. Burger K., Penninger S. Z. Naturforsch., 1981, B. 35b, S. 585.
225. Ottlinger R., Burger K., Goth H. Tetrahedron Letters, 1978, p. 5003.
226. Burger K., Ottlinger R., Goth H., Firl J., Chem. Ber., 1982, B. 115, S. 2494.
227. Burger K., Albänbauer J., Strych W. Synthesis, 1975, p. 57.
228. Burger K., Ottlinger R., Goth H., Firl J. Chem. Ber., 1980, B. 113, S. 2699.
229. Burger K., Ottlinger R. Synthesis, 1978, p. 44.
230. Burger K., Roth W. A., Einhelling K., Hatzelmann L. Chem. Ber., 1975, B. 108, S. 2737.
231. Зейфман Ю. В., Гамбарян Н. П., Минасян Р. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1910.
232. Гамбарян Н. П., Зейфман Ю. В. Там же, 1969, с. 2059.
233. Сафонова З. В., Симонян Л. А., Зейфман Ю. В., Гамбарян Н. П. Там же, 1979, с. 1826.
234. Крюков Л. Н., Крюкова Л. Ю., Курыкин М. А., Стерлин Р. Н., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, т. 24, с. 463.
235. Burger K., Schontag W., Wassmuth U. Z. Naturforsch., 1982, B. 37b, S. 1669.
236. Burger K., Schontag W., Wassmuth U. J. Fluor. Chem., 1983, v. 22, p. 99.
237. Burger K., Goth H. Angew. Chem., 1980, B. 92, S. 836.
238. Крюков Л. Н., Крюкова Л. Ю., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 463.
239. Burger K., Goth H., Daltrozzo E. Z. Naturforsch., 1982, B. 37b, S. 473.
240. Burger K., Tremmel S., Roth W. D., Goth H. J. Heterocycl. Chem., 1981, v. 18, p. 247.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР им. А. Н. Несмиянова,  
Москва