

УДК 542.91 : 547.1'118'161 : 547.341

ФТОРАЛКЕНИЛФОСФОНАТЫ

Кадыров А. А., Рохлин Е. М.

В обзоре рассмотрены методы получения и реакции производных фторалкенилфосфоновых кислот. Основные способы получения этих соединений базируются на реакциях фторолефинов с фосфитами, а также на отщеплении галогенов, галогенводородов, алкилгалогенидов от фторалкенилфосфонатов или фторсодержащих фосфорилидов. Химические свойства фторалкенилфосфонатов обусловлены совместным действием атомов фтора и фосфонатной группировки. Их реакции с различными реагентами приводят к модификациям фосфонатной группы, присоединению по связи $C=C$, замещению винильного атома галогена, разрыву связи $C-P$.

Библиография — 96 ссылок.

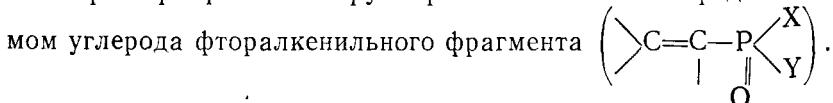
Оглавление

I. Введение	1488
II. Методы синтеза	1488
III. Химические свойства	1499

I. ВВЕДЕНИЕ

Непредельные фосфоновые кислоты и их производные — важный класс фосфорорганических соединений, представляющий интерес вследствие разнообразия химических превращений и возможностей практического использования [1—4]. В последнее время внимание исследователей все более привлекают к себе фторсодержащие алкенилфосфонаты. Одновременное присутствие атомов фтора, двойной связи $C=C$ и групп $PO(OR)_2$ приводит к своеобразной реакционной способности этих соединений, которые совмещают в себе свойства фторолефинов и ненасыщенных фосфонатов. Имеются также примеры, подтверждающие практическую ценность продуктов, полученных на их основе. Некоторые соединения этого типа предложены в качестве мономеров для получения катионитов [5—7], импрегнантов для текстиля и бумаги [8], полупродуктов в синтезе инсектицидов и негорючих полимеров [9], экстрагентов для ионов тяжелых металлов [10], компонентов зубных паст [11] и даже антибиотиков [12].

Целью предлагаемого обзора является попытка обобщить и систематизировать данные по методам получения и химическим свойствам фторалкенилфосфоновых кислот и их производных, в основном таких, в которых фосфонатная группировка связана непосредственно с α -атомом углерода фторалкенильного фрагмента



При подборе литературы использовалась автоматизированная информационно-поисковая система АИПС — ФТОР (ВИНИТИ).

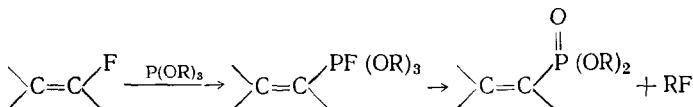
II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Некоторые методы получения фторалкенилфосфонатов принципиально не отличаются от тех, которые используются в случае нефторированных аналогов (сюда, прежде всего, относятся такие реакции, как дегалогенирование и дегидрогалогенирование галогеналкенилфосфонатов). Однако часто для синтеза фторалкенилфосфонатов используются специфические методы, основанные на своеобразных реакциях фторолефинов и других фторсодержащих ненасыщенных соединений.

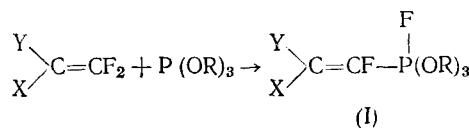
1. Замещение винильных атомов галогена во фторолефинах

Для синтеза фторалкенилфосфонатов, содержащих связь $C=C$, сопряженную с фосфонатной группировкой, широко используется характерная для фторолефинов и родственных соединений реакция «винильного» замещения атома галогена.

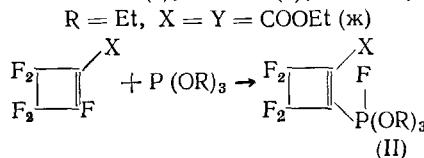
Триалкилфосфиты сравнительно легко реагируют с полифторолефинами, образуя эфиры фторалкенилфосфоновых кислот:



При этом, по-видимому, промежуточно образуются триалкоксифторфосфораны. Такие фосфораны (I), (II) выделены при реакциях триалкилфосфитов с перфторизобутиленом [13], полифторцикобутенами [13, 14], эфирами перфторметакриловой [15—17] и дифторметиленмалоновой кислот [17, 18]¹:

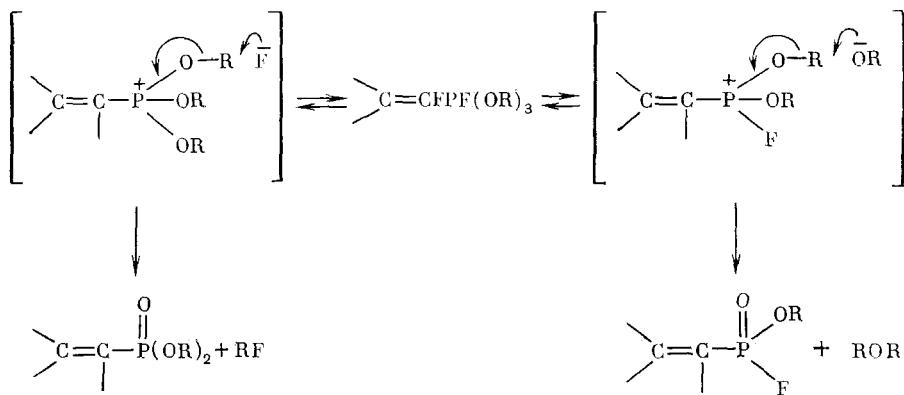


$R = Et, X = Y = CF_3$ (a); $R = Me, X = CF_3, Y = COOMe$ (б), $COOEt$ (в);
 $R = Et, X = CF_3, Y = COOMe$ (г), $COOEt$ (д); $R = Me, X = Y = COOMe$ (е);
 $R = Et, X = Y = COOEt$ (ж)



$X = F, R = Me$ (а), Et (б); $R = Me, X = Cl$ (в), Br (г), I (ж)

При термическом разложении полифторалкенилтриалкоксифторфосфоранов, которые можно рассматривать как интермедиаты перегруппировки Арбузова, обычно образуются фтористые алкилы и диалкиловые эфиры полифторалкенилфосфоновых кислот [13—15]. В некоторых случаях наблюдается и другое направление расщепления — на диалкиловый эфир и фторангидридmonoалкилового эфира полифторалкенилфосфоновой кислоты [13—15]. Очевидно, вследствие прочности связи $P-F$ затрудняется отщепление фторид-аниона от триалкоксифторфосфорана, и с этой реакцией начинает успешно конкурировать отщепление алкоксид-аниона; последний алкилируется квазифосфониевым катионом и в результате образуются продукты расщепления по второму направлению — эфирофтрангидрид и простой эфир:

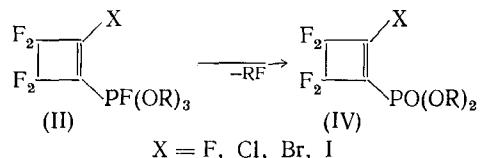


¹ Аналогичная реакция пентафторметапропена $CF_3N=CF_2$ приводит к образованию устойчивых пентафторметапропенилтриалкоксифторфосфоранов $CF_3N=CFPF(OR)_3$ [19].

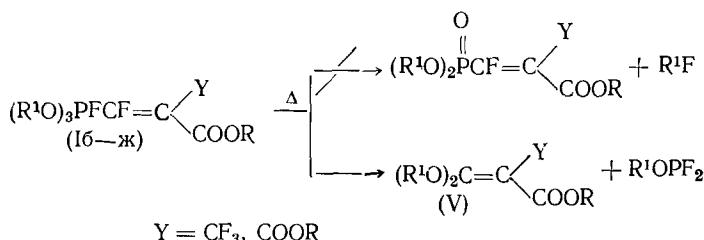
Например, при нагревании перфторизобутенилтриэтиксифторфосфона (Ia) до 120—150° образуются фтористый этил, диэтиловый эфир и производные перфторизобутенилфосфоновой кислоты — эфир ($\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFPO(OEt)}_2$, (III) и эфирофторангидрид ($\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFPO(OEt)}_2$ [13].

Фторfosфоран (Ia) превращается в производные перфторизобутил-фосфоновой кислоты не только при термическом разложении, но и при гидролизе. Продолжительное воздействие водного раствора бикарбоната натрия приводит к смеси фосфоновой кислоты $(CF_3)_2C=CFPO(OH)_2$ и ее кислого эфира $(CF_3)_2C=CFPO(OEt)OH$ [20].

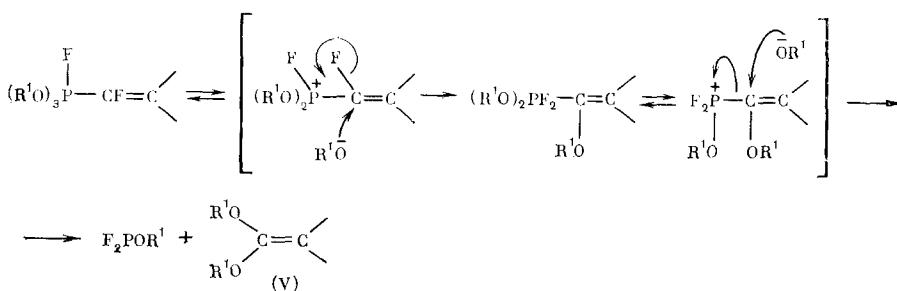
Из полифторциклогубенилфосфоранов (II) при нагревании получены соответствующие фосфоновые эфиры (IV) [13, 14]:



Образующийся при разложении триаллоксифторфосфоранов промежуточный аллоксид-анион, помимо атаки на алкильную группу, может реагировать и с другими электрофильными центрами молекулы, что приводит к необычному расщеплению фторфосфоранов. Так, при пиролизе фторфосфоранов (Iб — ж), содержащих карбаллоксильные группы, образуются не фторалкенилфосфонаты, а ацетали замещенных кетенов (V) и соединения трехвалентного фосфора — алкилдифторфосфиты [15, 17, 18, 21]:

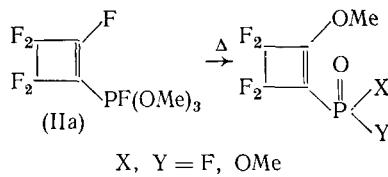


Такое резкое различие объясняется, вероятно, значительно большей электрофильностью атома углерода группы CF_3 в фосфоранах (Iб — ж), полученных из эфиров перфторметакриловой или дифторметиленмалновой кислоты, по сравнению с фосфораном (Iа), полученным из перфторизобутилена (ср. [22]). При пиролизе аллоксид-анионом атакуется не алкильная группа, а β -атом углерода «акриловой» системы. В результате «винильного» замещения геминального атома фтора образуется новый фосфоран, в котором атом фтора и аллоксигруппа поменялись местами. Этот фосфоран снова диссоциирует на анион $\text{R}'\text{O}^-$ и катион ква-
зифосфония; повторная атака $\text{R}'\text{O}^-$ на β -атом углерода приводит к расщеплению молекулы на ацеталь (V) и алкилдифторфосфит:

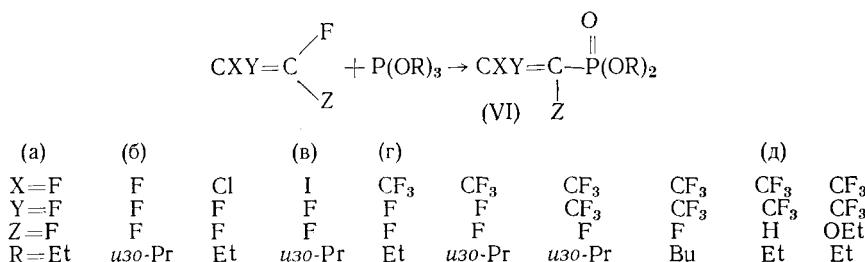


Атака алcoxид-аниона на sp^2 -гибридизованный атом углерода, приводящая к обмену заместителями между этим атомом и атомом фосфора, обнаружена также при термическом разложении перфторциклогубтенилтриметоксифторфосфорана (IIa) [13, 14]. Однако здесь замеще-

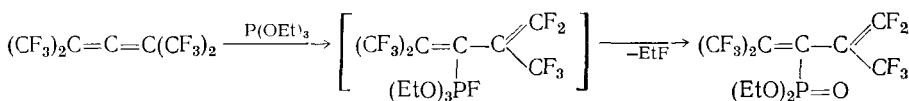
нию подвергается вицинальный атом фтора, связь С—Р не расщепляется и в результате образуются производные 2-алкокситетрафторцикlobутенилфосфоновой кислоты:



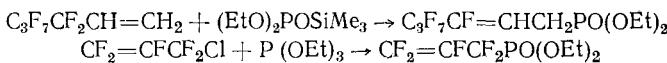
В большинстве случаев при реакциях фторолефинов с триалкилфосфитами промежуточно образующиеся фторфосфораны не выделялись; при нагревании исходных соединений получены эфиры полифторалкенилфосфоновых кислот. Так, описан синтез соответствующих α,β -ненасыщенных фосфонатов (VI) из тетрафторэтилена [20, 23, 24], трифторвинилхлорида [24], трифторвинилиодида [25], перфторпропилена² [23, 24, 26], перфторизобутилена [23, 24], моногидроперфторизобутилена [27] и этоксиперфторизобутилена³ [27]:



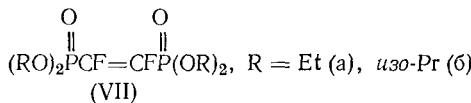
Из тетракис(трифторметил)аллена получен соответствующий 1,3-диенил-2-фосфонат, вероятно, за счет реакции типа S_N2' [28]:



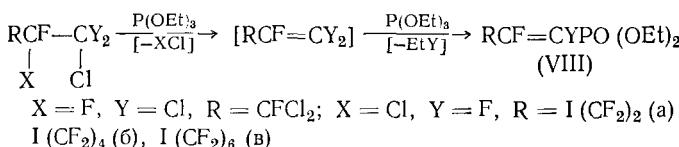
В аналогичные реакции вступают ионафторгексен [29] и перфтораллилхлорид [30]:



Трифторвинилиодид реагирует с $(\text{изо-PrO})_3\text{P}$ или $(\text{EtO})_2\text{POSiMe}_3$, образуя фосфонат (VIb) или $\text{ICF}=\text{CFPO}(\text{OEt})_2$. При избытке фосфита получаются продукты замещения атомов фтора и иода — *бис*-фосфонаты (VII) [25, 31]. *бис*-Фосфонат (VIIa) образуется также при действии $(\text{EtO})_2\text{POSiMe}_3$ на тетрафторэтилен [31].



В качестве исходных соединений для получения эфиров полифторалкенилфосфоновых кислот иногда используются галогензамещенные полифторалканы [33, 34]:

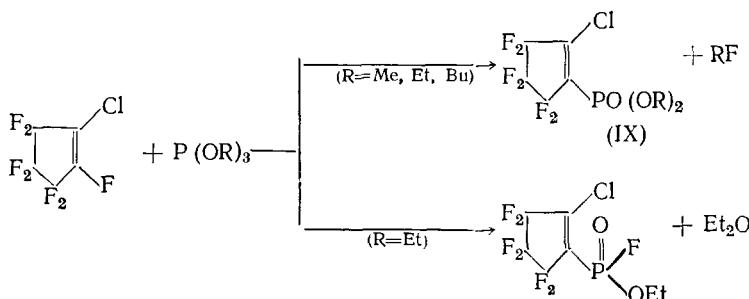


² При реакции перфторпропилена с триэтилфосфитом (130—140°), помимо эфира (VIg), образуется также эфирофторангидрид $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFPO}(\text{O})\text{OEt}$ [13].

³ Этоксиперфторизобутилен проявляет также алкилирующие свойства по отношению к триэтилфосфиту [32].

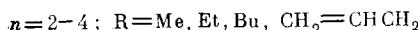
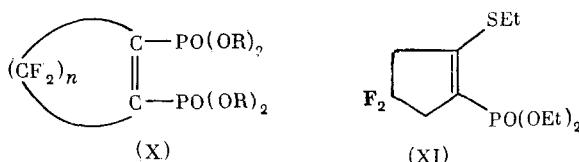
При этом, очевидно, промежуточно образуются фторолефины; образование фторолефина $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ показано, например, при реакции 1,2,4,4-тетрахлорперфторбутана с триэтилфосфитом [35].

1-Хлорперфторцикlopентен при взаимодействии с триалкилфосфитами дает эфиры 2-хлорперфторцикlopентенилфосфоновой кислоты (IX). В случае триэтилфосфита образуются также Et_2O и фторангидрид кислотного эфира фосфоновой кислоты [36]:



Из 1,2-дихлорперфторциклоалкенов получены продукты замещения обоих атомов хлора (X) [10]. Однако с триизопропилфосфитом из дихлорперфторцикlopентена получается исключительно продукт монозамещения (IX), $\text{R}=\text{изо-Pr}$. Очевидно, при замещении второго атома галогена большое значение имеют стерические затруднения.

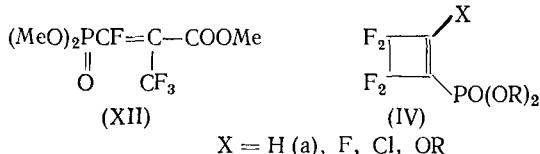
В реакции 1-этилтио-2-хлорперфторцикlopентена с триэтилфосфитом получен соответствующий эфир фосфоновой кислоты (XI).



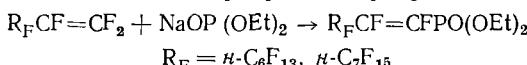
Средние фосфониты и фосфиниты реагируют с фторолефинами аналогично триалкилфосфитам, образуя соответствующие перфторалкенилфосфинаты и окиси перфторалкенилфосфинов [24, 38].

Диалкилфосфиты обычно реагируют с фторолефинами, образуя продукты присоединения [39]. Однако в некоторых случаях получаются и продукты «винильного» замещения. Так, при реакции эфира перфторметакриловой кислоты с диметилфосфитом получен ненасыщенный фосфонат (XII) [15]. Механизм этой реакции неясен. Не исключено, что здесь, как и в некоторых других случаях, вначале образуется продукт присоединения, который затем дегидрофторируется под действием диалкилфосфита.

Полифторцикlobутенилфосфонаты (IV) образуются из полифторцикlobутенов и диалкилфосфитов при облучении [39].

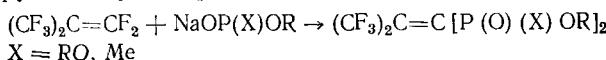


Диалкилфосфит натрия реагирует с терминальными перфторолефинами, замещая один из атомов фтора в дифторметиленовой группе [8]:



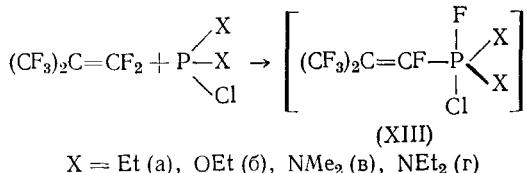
В случае перфторизобутилена описано замещение обоих винильных атомов фтора при действии солей кислых эфиров фосфористой или ме-

тилфосфонистой кислоты [40], подобно реакциям этого фторолефина с некоторыми другими нуклеофилами [41]:

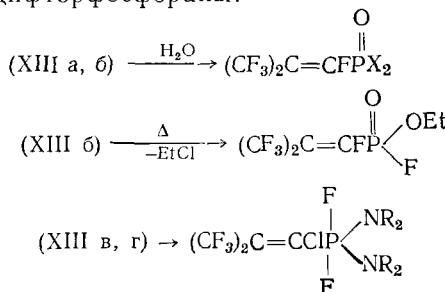


Однако этот результат вызывает сомнение, поскольку ИК-спектры ($\nu_{C=C}$ 1745 cm^{-1}), по-видимому, не согласуются с предложенным строением *бис*-фосфоната и *бис*-фосфината.

Винильный атом фтора в перфторизобутилене замещается при действии некоторых хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора [42]. При этом предполагается промежуточное образование фторфосфоранов (XIII):

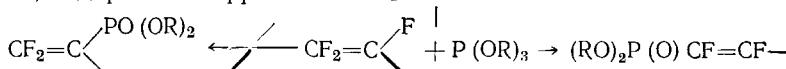


Диалкил- и диалкоксифторхлорфосфораны (XIIIa, б) чрезвычайно легко гидролизуются соответственно в фосфиноксид или в фосфонат. В случае диалкоксипроизводного (XIIIб) при полном отсутствии влаги реакция сопровождается выделением хлористого алкила и образованием эфирофторангидрида. Диаминопроизводные (XIIIв, г) изомеризуются в α -хлорзамещенные дифторфосфораны:



При этом атомы фтора и хлора меняются местами (механизм этой реакции, возможно, подобен механизму обмена атомами фтора и алкоксигруппами при термическом расщеплении триалкоксифторфосфоранов (Iб — ж), см. выше).

Таким образом, взаимодействие фторолефинов с эфирами фосфористой кислоты является общим методом синтеза фторалкенилфосфонатов с олефиновой двойной связью в α, β -положении. Однако при этом образуются соединения с интернальной двойной связью, поскольку законочленности «винильного» замещения во фторолефинах делают эти реакции обычно непригодными для получения «терминальных» фторалкенилфосфонатов, содержащих фрагмент $CF_2=C-P$:

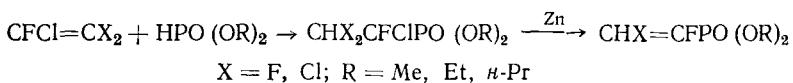


Исключением могла бы явиться реакция триалкилфосфитов с тетрафторэтиленом, которая, как утверждается [24], приводит к трифторвинилфосфонатам (VIa, б). Однако эти соединения, по-видимому, не могут быть получены из тетрафторэтилена с удовлетворительным выходом, поскольку они легко реагируют далее со средними фосфитами [31] (см. с. 1507). О препартивном методе получения трифторвинилфосфонатов см. с. 1499.

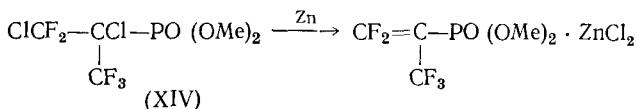
2. Образование двойной связи $C=C$ элиминированием

Подобно нефторированным аналогам [1], многие фторсодержащие алкенилфосфонаты получают дегалогенированием или дегидрогалогенированием соответствующих галогенсодержащих насыщенных производ-

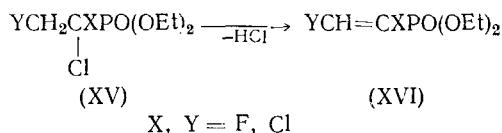
ных. Так, продукты радикального присоединения диалкилфосфитов к дихлордифторэтилену или трихлордифторэтилену при обработке цинком в спирте образуют фторсодержащие винилфосфонаты [43, 44]:



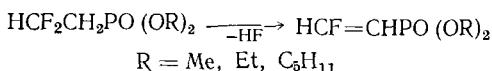
При дехлорировании дихлорзамещенного эфира (XIV) металлическим цинком в эфире образуется аддукт хлористого цинка с ненасыщенным эфиром [45]:



Тригалогенэтилfosfonаты (XV) ⁴ сравнительно легко дегидрохлорируются триэтиламином или *трет*-бутилагом калия с образованием дигалогенвинилfosfonатов (XVI) [46—48]:

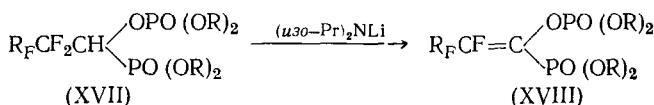


Дегидрофторированием 2,2-дифторэтилфосфонатов под действием алкоголятов натрия получены различные эфиры 2-фторвинилфосфоновой кислоты [9]:

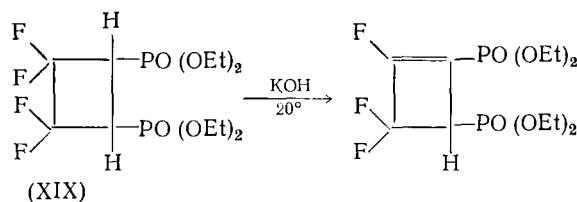


Таким же образом синтезирован эфир 2-фторвинилметилфосфиновой кислоты [9].

Из α -гидро- α -фосфорилоксифосфонатов (XVII) получены ненасыщенные α -фосфорилоксифосфонаты (XVIII) [49]:



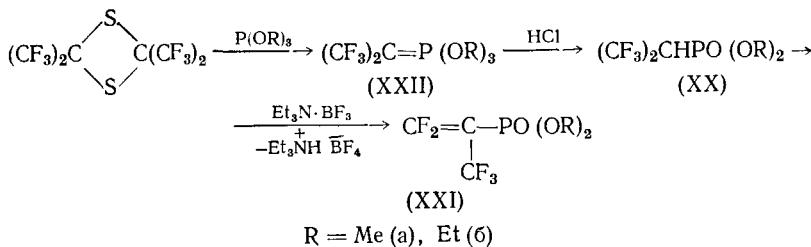
Продукт радикального присоединения диэтилfosфита к 2-моногидроперфторцикlobутенилfosфонату (XIX) в мягких условиях дегидрофторируется щелочью [39]:



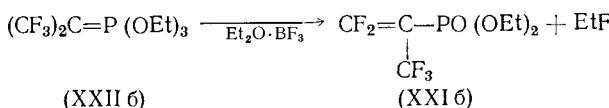
Одегидрофторированием 2,2,3,3-тетрафторциклогексилфосфоната см. с. 1507.

Взаимодействие эфиров гексафторизопропилfosфоновой кислоты (XX) с аддуктом $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ в мягких условиях приводит к пентафторизопропенилfosфонатам (XXI) [50, 51]:

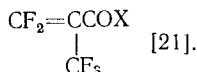
⁴ Получены в виде смесей стереоизомеров при действии треххлористого фосфора и кислорода на олефины $\text{FCH}=\text{CHF}$ и $\text{FCH}=\text{CHCl}$, с последующим этанолизом реакционной смеси [48].



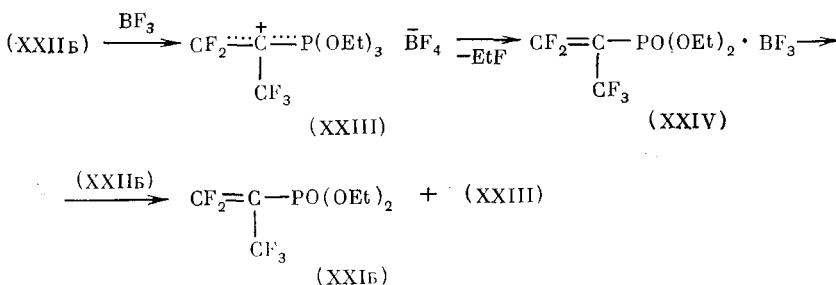
Помимо 1,2-элиминирования галогенов или галогенводородов, фторалкенилfosfonаты могут быть получены 1,4-элиминированием алкилфторидов из Р-алкоксизамещенных фторсодержащих фосфорилидов. При нагревании гексафторизопропилидентриэтилоксифосфорана (XXI¹⁶) с каталитическим количеством эфирата трехфтористого бора образуются фтористый этил и эфир пентафторизопропенилfosfonовой кислоты (XXI¹⁶)⁵ [51]:



Эта реакция аналогична превращению алcoxиполифторизобутиленов $(CF_3)_2C=CXOR$ в производные перфторметакриловой кислоты

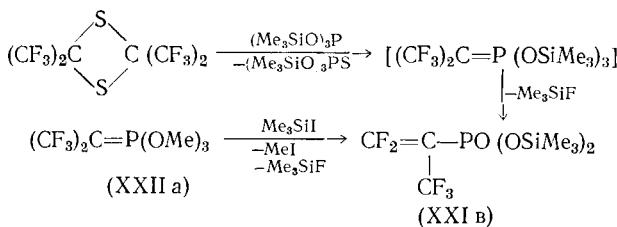


1,4-Элиминирование фтористого алкила осуществляется, очевидно, постадийно. Сначала кислота Льюиса (BF_3) отщепляет от фосфорилида анион фтора и образуется неустойчивый аддукт (XXIII), содержащий мезомерный катион; этот аддукт легко разлагается на фтористый этил и аддукт ненасыщенного фосфонового эфира с трехфтористым бором (XXIV). Последний превращается в конечный продукт — свободный фосфоновый эфир (XXI β) под действием следующей молекулы фосфорилида (XXII β), который при этом снова дает аддукт (XXIII), и т. д. [51]:



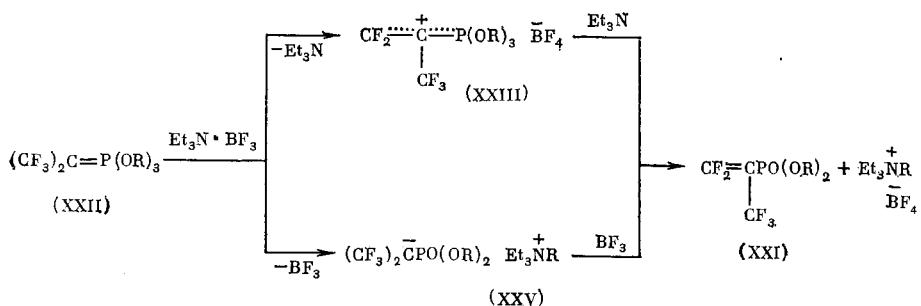
Каждая стадия этой схемы подтверждена экспериментально.

бис-Триметилсилиловый эфир пентафторизопропенилfosфоновой кислоты (XXIb) получен непосредственным взаимодействием *tris*(триметилсилил)fosфита с димером гексафтортиоацетона, а также из фосфорилида (XXIIa) и триметилсилидиода [52]:



⁵ Триметоксифосфоран $(CF_3)_2C=P(OMe)_3$ (XXIIa) в подобных условиях перегруппировывается в насыщенный фосфонат $(CF_3)_2C(Me)PO(OMe)_2$ [51].

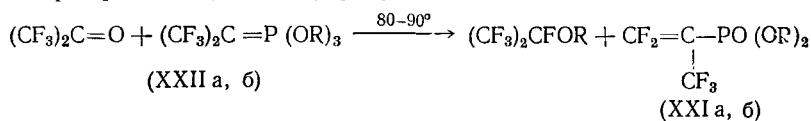
По-видимому, самым удобным способом получения производных пентафторизопропенилfosфоновой кислоты является деалкилфторирование фосфорилидов (XXII) эквимольным количеством аддукта $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ [51]:



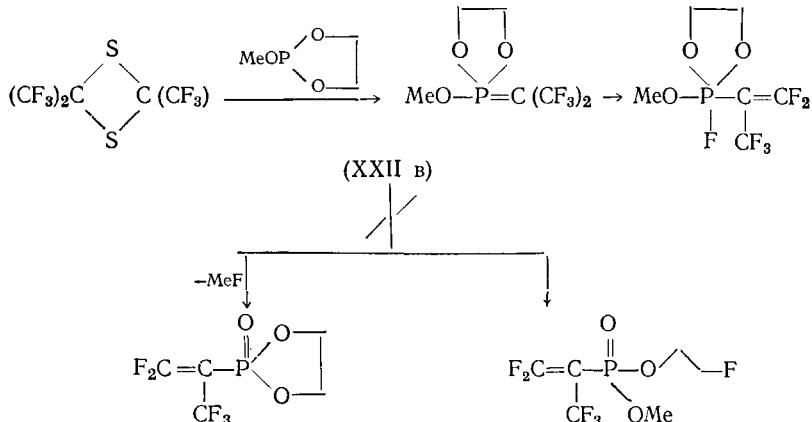
Помимо фосфонатов (XXI) при этом образуются борфториды тетраалкиламмония. Реакция может осуществляться по одной из двух схем. Первая из них предполагает первоначальное отщепление аниона фтора с образованием аддукта (XXIII) и последующий перенос алкила на амин, вторая — первоначальноеdealкилирование, с последующим отщеплением аниона фтора от мезомерного карбаниона тетраалкиламмониевой соли (XXV) [51].

Из аллоксиаминоfosфорилида $(CF_3)_2C=P(OEt)(NEt_2)_2$ аналогично получен амид $CF_2=C(CF_3)PO(NEt_2)_2$, [45].

Реагентом для отщепления фтористого алкила может служить также гексафторацетон; при нагревании его с триалкоксифосфоранами (XXIIa, б) образуются алкилперфтороризопропиловые эфиры и иенасыщенные фосфонаты (XXIa, б) [51]:



В отличие от триалкоксифорилидов (ХХІа, б), 2-(гексафторизопропилиден)-2-метокси-1,3,2λ⁵σ⁴-диоксафосфолан (ХХІв) не элиминирует фтористый алкил, а перегруппировывается в мягких условиях в 2-(пентафторизопропенил)-2-фтор-2-метокси-1,3,2λ⁵σ⁵-диоксафосфолан [53]:

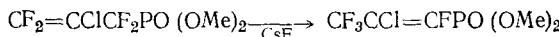


Методы, основанные на отщеплении галогенов, галогенводородов или алкилгалогенидов от насыщенных фосфонатов или алкоксифосфорилидов, представляются весьма перспективными для получения фторалкенилфосфонатов, хотя пока они и не получили достаточно широкого развития. Следует подчеркнуть, что с помощью этих методов могут быть получены как «интернальные», так и «терминальные» фторалкенилфосфонаты.

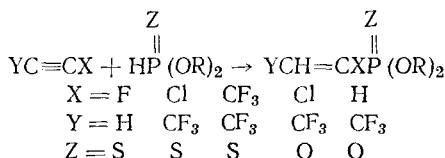
3. Прочие методы

Помимо двух основных методов синтеза, описанных выше, фторалкенилфосфонаты могут быть получены также с помощью разнообразных способов, основанных на введении атома фтора, образовании связи C—P, образовании связи C=C с помощью реакций типа Виттига — Хорнера, различных перегруппировок и т. п.

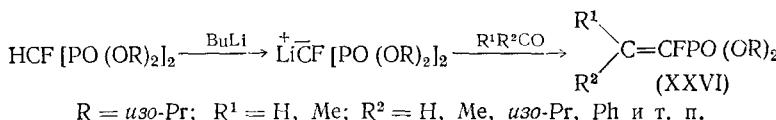
2-Хлортетрафторпропенилфосфоновый эфир получен перегруппировкой 2-хлортетрафтораллилфосфонового эфира [54]:



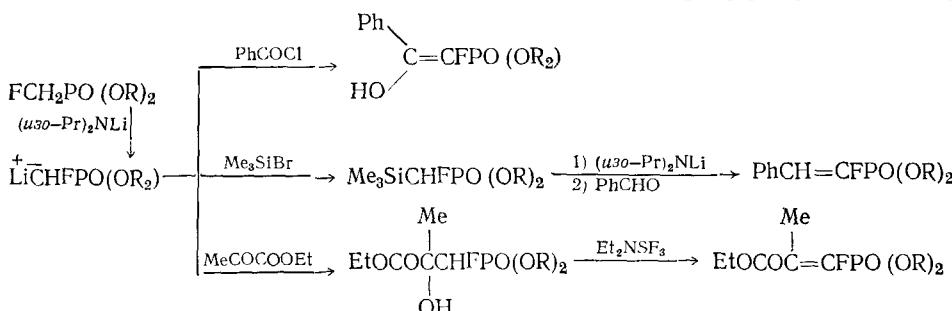
Действие кислых фосфитов и тиофосфитов на фторсодержащие ацетилены приводит к образованию соответствующих фторалкенилфосфонатов и фторалкенилтиофосфонатов [55]:



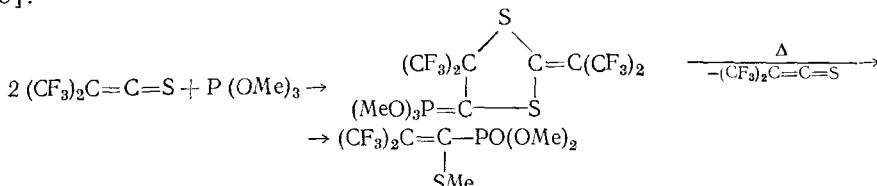
С помощью реакции Виттига — Хорнера из тетраалкилфторметилен-*bis*-фосфонатов и альдегидов или кетонов получены α -фторвинилфосфонаты (XXVI) [56]:



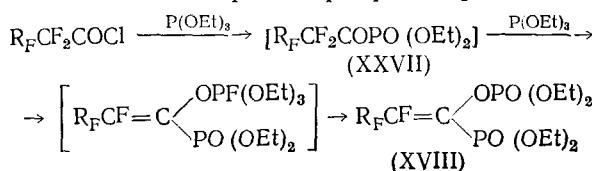
Литиевое производное, полученное из диалкилфторметилфосфоната, также использовано для синтеза ненасыщенных α -фторфосфонатов [57]:



Взаимодействие *bis*(трифторметил)тиокетена с триметилфосфитом приводит к эфиру α -метилтиоперфторизобутенилфосфоновой кислоты [58]:

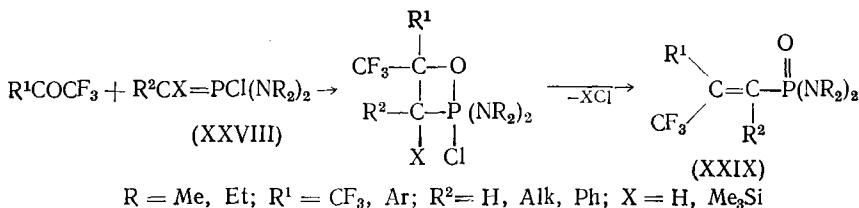


Интересен метод получения α -замещенных фторсодержащих алкенилфосфонатов (XVIII), основанный на взаимодействии хлорангидридов перфторкарбоновых кислот с триэтилфосфитом [49, 59—62]:



Промежуточно образующийся ацилфосфонат (XXVII) не может быть выделен из реакции, так как он тут же быстро реагирует со следующей молекулой фосфита. Подвижность фосфатной группы в соединениях (XVIII) открывает широкие возможности для синтеза различных фторорганических соединений, как содержащих атом фосфора, так и не содержащих его (см. ниже).

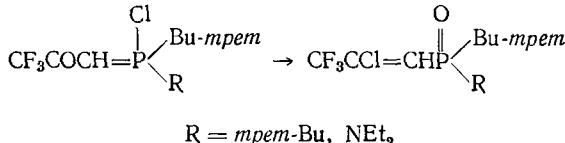
Реакцией хлоросфенийилдов (XXVIII) с фторкетонами получены амиды фторалкенилфосфоновых кислот (XXIX) [63–64]:



При этом промежуточно образуются Р-хлорзамещенные оксафосфетаны.

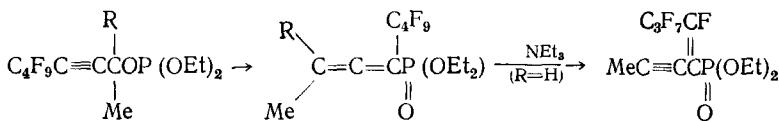
Аналогично получены амиды фосфиновых кислот и фосфиноксиды [63—66].

Интересную перегруппировку претерпевают хлорфосфонийацилметилиды [67]:

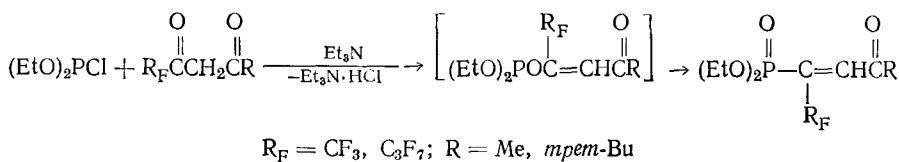


В результате реакции атомы кислорода и хлора меняются местами.

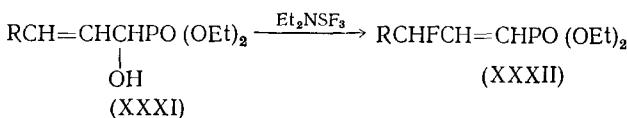
Перегруппировка диэтилалкинилфосфитов (XXX) приводит к фторсодержащим алленилфосфонатам; при $R=H$ возможно дальнейшее дегидрофторирование [68]:



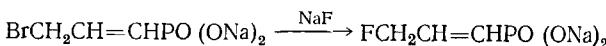
Взаимодействием фторсодержащих β -дикетонов с диэтилхлорфосфитом синтезированы α -перфторалкил- γ -кетовинилфосфонаты, образующиеся, вероятно, за счет перегруппировки соответствующих фосфитов [69]:



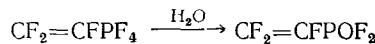
Монофторалкенилфосфоновые производные могут быть получены из ненасыщенных фосфоновых соединений с помощью обычных реакций введения атомов фтора. Так, обработкой оксифосфонатов (XXXI) диэтиламинотрифторметилсульфуром синтезированы фторалкенилфосфонаты (XXXII) [70].



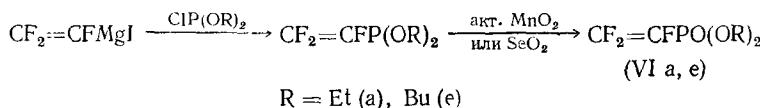
Соль 3-фторпропенилfosфоновой кислоты получена замещением атома брома на атом фтора [71]:



При пиролизе $C_2F_5SiF_3$ в присутствии PF_3 образуется трифторвинил-тетрафторфосфоран, гидролиз которого приводит к дифторангидриду трифторвинилфосфоновой кислоты [72]:



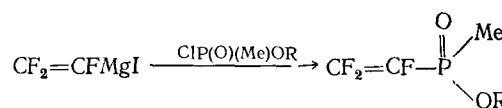
Взаимодействием трифторвинилмагнийиода с диалкилхлорфосфитами и последующим окислением образующихся фосфонитов получены трифторвинилфосфонаты (VIa, e) [31]:



Аналогичная последовательность реакций ранее использовалась для синтеза эфиров винилфосфоновой кислоты [73].

Непосредственное получение фосфонатов $RPO(OR^1)_2$ из металлоорганических соединений RM и диалкилхлорфосфатов $ClPO(OR^1)_2$ обычно осложняется побочными процессами [3]. Получить трифторвинилфосфоновый эфир (VIa) взаимодействием трифторвинилмагнийиода с диэтилхлорфосфатом не удалось [45].

Однако описано получение трифторвинилметилфосфинатов взаимодействием трифторвинилмагнийиода с хлорангидридами алкиловых эфиров метилфосфонистой кислоты [40]:

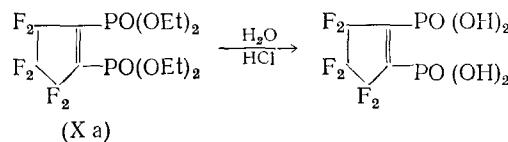


К методам получения производных фторалкенилфосфоновых кислот можно отнести также многие реакции этих соединений, приводящие к продуктам, в которых сохраняются связь $C=C$ и группа $P(O)X_2$. Вместе с другими превращениями фторалкенилфосфонатов, эти реакции рассмотрены в следующей главе.

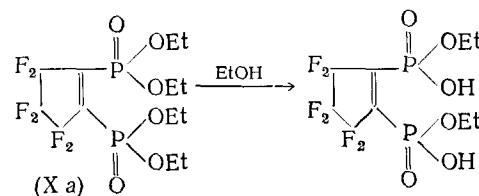
III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Модификация фосфонатных группировок

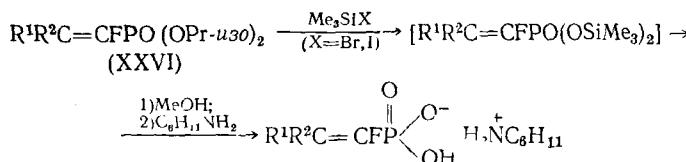
Эфиры фторсодержащих ненасыщенных фосфоновых, а также фосфиновых кислот обычным образом превращаются в свободные кислоты в условиях кислотного гидролиза [36, 74—77], например:



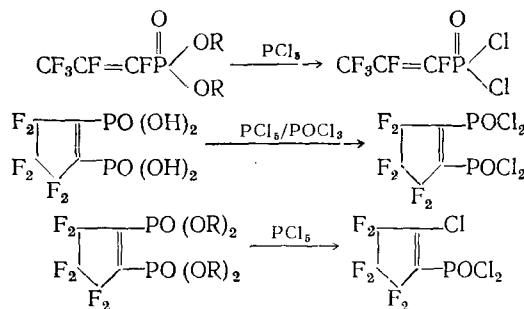
При кипячении *бис*-фосфоната (Xa) со спиртом образуется кислый эфир *бис*-фосфоновой кислоты [74, 75]:



Для превращения α -фторалкенилфосфонатов (XXVI) в соответствующие кислоты использована реакция с триметилсилилгалогенидами и последующий алкоголиз (кислоты выделены в виде циклогексиламмониевых солей) [56]:

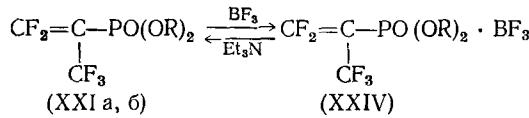


Взаимодействием фторалкенилфосфоновых кислот или их эфиров с пятихлористым фосфором получены соответствующие хлорангидриды [13, 36, 38, 74, 75]. В случае *бис*-фосфонатов иногда наблюдается также замещение одной из фосфонатных группировок на атом хлора [36, 74]:



Атомы хлора в хлорангидридах фторалкенилфосфоновых кислот обычным образом могут замещаться на атомы фтора под действием SbF_3 [13] и на окси- или алcoxигруппы под действием воды или спирта [36, 74—76].

Несмотря на высокую электрофильность пентафторизопропенильного остатка, фосфорильная группа в пентафторизопропенилфосфонатах проявляет свои основные свойства. Эфиры (XXI) легко образуют аддукты с кислотами Льюиса — ZnCl_2 (см. с. 1494) и BF_3 . Под действием триэтиламина аддукт с BF_3 (XXIV) превращается в свободный фосфонат (XXI) [51]:



2. Реакции с участием фторалкенильной группы

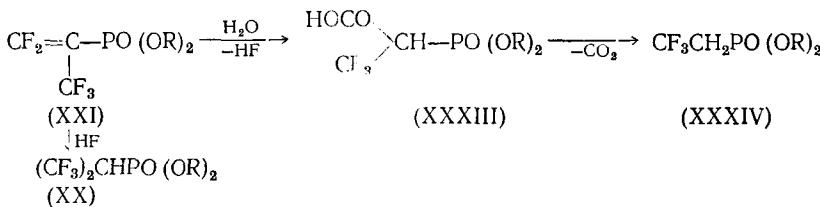
Электронооттягивающее влияние фосфонатных группировок и атомов фтора приводит к значительной электрофильности связи $\text{C}=\text{C}$ во фторалкенилфосфонатах; поэтому они довольно легко реагируют с различными нуклеофилами, давая продукты замещения атомов галогена у sp^2 -гибридизованного атома углерода или продукты присоединения по связи $\text{C}=\text{C}$ ⁶. Значительный интерес представляют превращения, приводящие к разрыву связи $\text{C}-\text{P}$, которые иногда оказываются удобными способами синтеза фторорганических соединений. Реакции с электрофилами вообще менее характерны для фторалкенилфосфонатов, хотя имеются примеры присоединения галогенов и галогенводородов по связи $\text{C}=\text{C}$.

а) Реакции с водой, спиртами, аминами

Высокоэлектрофильные пентафторизопропенилфосфонаты (XXI) — «фосфорные аналоги перфторметакрилатов»⁷ — легко реагируют с водой, образуя за счет омыления дифторометиленовой группы неустойчивые карбоксифосфоновые эфиры (XXXIII), декарбоксилирование которых приводит к эфирам трифторметилфосфоновой кислоты (XXXIV) [80]:

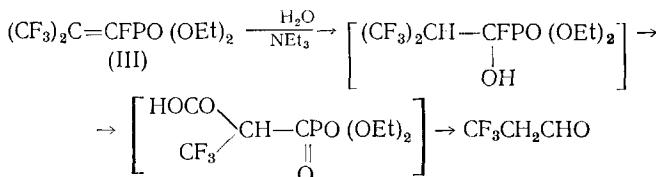
⁶ Нуклеофильное присоединение к нефторированным алкенилфосфонатам широко распространено [1]. Однако винилфосфонаты несколько менее реакционноспособны, чем аналогичные акрилаты [78, 79].

⁷ Об электрофильности перфторметакрилатов см. [21].



Реакция осложняется тем, что исходный ненасыщенный фосфонат присоединяет выделяющийся фтористый водород, давая диалкилгексафторизопропилфосфонат (XX).

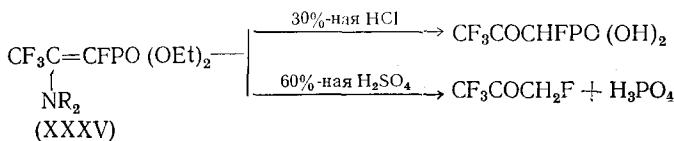
Менее электрофильный перфторизобутилфосфонат (III) реагирует с водой в присутствии триэтиламина, превращаясь в трифторпропионовый альдегид, вероятно, с промежуточным образованием продукта присоединения воды по кратной связи [27]:



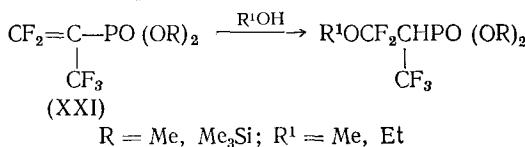
При этом ориентация присоединения воды определяется сильным электроакцепторным влиянием двух трифторметильных групп (см. ниже).

При действии водных щелочей на перфторалкенилфосфонаты наблюдается минерализация атомов фтора [24]. На основании измерения количества отщепляющихся фторид-анионов, авторы [24] считают, что при реакции трифторвинилфосфоната связь C—P сохраняется, а в случае пентафторпропенил- и перфторизобутенилфосфонатов происходит «галоформный» распад.

В отличие от перфторалкенилфосфонатов, енаминофосфонат (XXXV) легко гидролизуется в кислой среде, причем, в зависимости от условий, образуется либо кетофосфоновая кислота, либо тетрафторацетон [27]:



Пентафторизопренилфосфонаты (ХХІа, в) в мягких условиях реагируют со спиртами, образуя продукты присоединения — эфиры α -гидро- β -алоксипентафторизопропилфосфоновых кислот [45, 52, 80]:

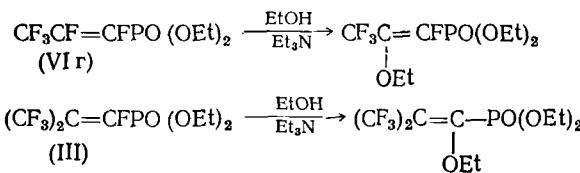


В отличие от этого, трифторменилфосфонат (VIIa) не реагирует со спиртом даже при длительном нагревании ($\sim 100^\circ$) [31].

С помощью конкурентной реакции пентафторизопропенилfosфоната (XXIa) и метилперфторметакрилата со спиртом показано, что эти соединения близки по своей реакционной способности [80].

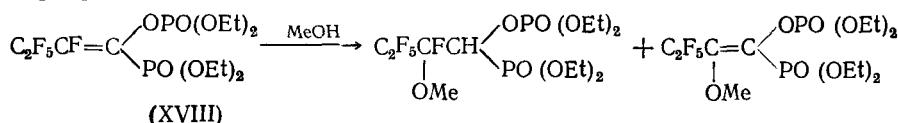
Пентаафторпропенилfosфонат (VIг) и перфторизобутилфосфонат (III) реагируют со спиртом в присутствии триэтиламина⁸. При этом на алкосигруппу замещается винильный атом фтора — в первом случае в β -, а во втором в α -положении [27]:

⁸ В реакции (III) со спиртом в присутствии Et₂OK атомы фтора полностью минерализуются [27].

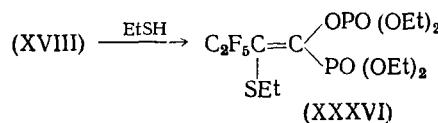


Здесь, так же как и в реакциях с водой и с вторичными аминами (см. ниже), направление атаки нуклеофила зависит от конкуренции между трифторметильными и фосфонатными группировками за сопряжение с двойной связью $C=C$: одна группа CF_3 не может эффективно конкурировать с группой $PO(OR)_2$, но электроноакцепторное действие двух трифторметильных групп уже способно «пересилить» действие группы $PO(OR)_2$ [27]⁹.

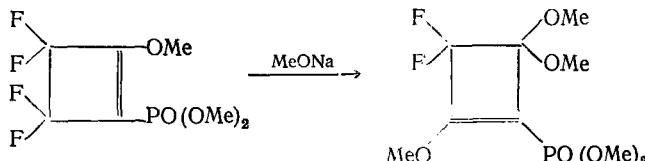
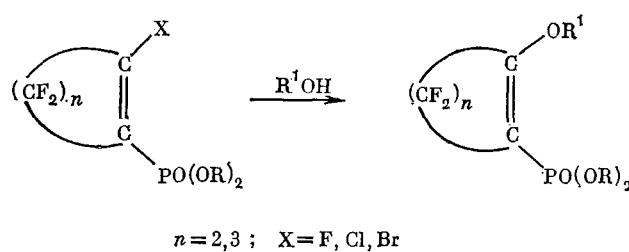
α -Фосфорилоксизамещенный перфторалкенилфосфонат (XVIII) реагирует с метанолом, образуя смесь продуктов присоединения и замещения [59]:



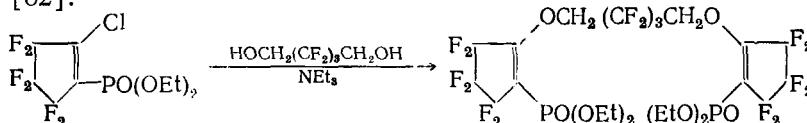
Однако в реакции с меркаптаном получен исключительно продукт замещения винильного атома фтора (XXXVI) [59].



Взаимодействие ненасыщенных циклических фторсодержащих фосфонатов со спиртами приводит к замещению винильного атома галогена [14, 39, 82]. Возможно также дальнейшее замещение аллильных атомов фтора на алcoxигруппы [14]:



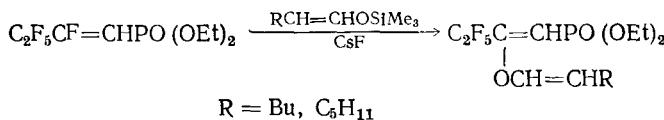
Эфир 2-хлорперфторциклогексафторпентандиолом в присутствии гриэтамина, образуя *бис*-фосфонат [82]:



В свободной 2-хлорперфторциклогептенилfosфоновой кислоте атом хлора стабилен по отношению к действию оснований [82].

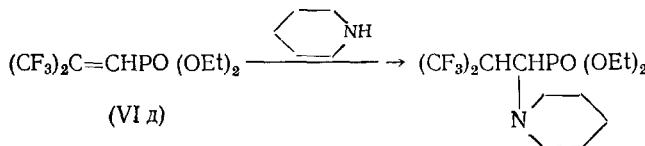
⁹ Об аналогичной конкуренции трифторметильных групп с карбалькосильными см. [81].

Замещение винильного атома фтора на винилоксигруппу наблюдается при взаимодействии α -гидроперфторбутилфосфоната с trimetilsilyловыми эфирами енолов [83]:

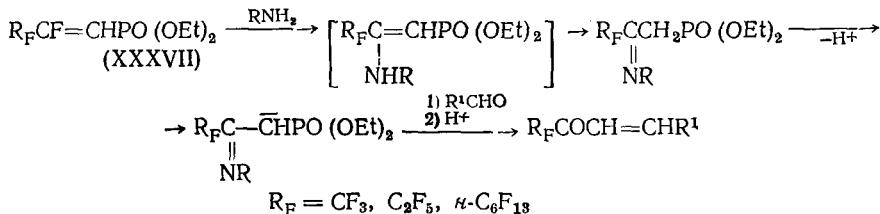


В реакциях фторалкенилфосфонатов с аминами, в зависимости от строения исходных соединений, образуются продукты присоединения, замещения винильного атома галогена или дальнейших превращений.

α -Гидроперфторизобутенилфосфонат (VI δ) присоединяет молекулу пиперидина по двойной связи, причем нуклеофил атакует α -положение [27]:

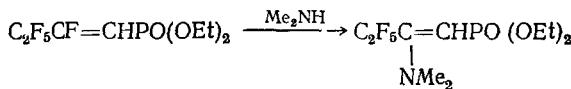


α -Гидроперфторалкенилфосфонаты (XXXVII) при реакции с первичными аминами образуют соответствующие иминопроизводные, очевидно, за счет замещения винильного атома фтора с последующей перегруппировкой енаминофосфонатов [59]:

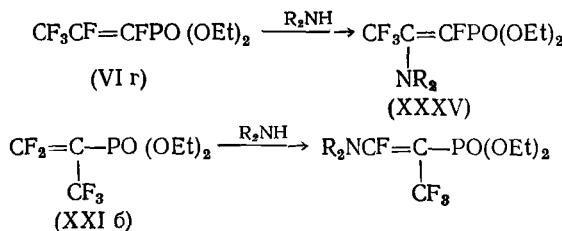


Взаимодействие иминофосфонатов с основаниями приводит к образованию карбанионов, способных вступать в реакцию Виттига — Хорнера с альдегидами [59].

В реакции α -гидроперфторбутилфосфоната с диметиламином получен β -енаминофосфонат [59, 84]:

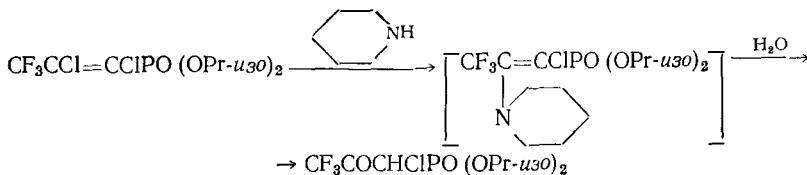


Продукты замещения винильных β -атомов галогена получены из пентафторпропенилфосфоната (VI γ)¹⁰ [38] и пентафторизопропенилфосфоната (XXI δ) [80]:

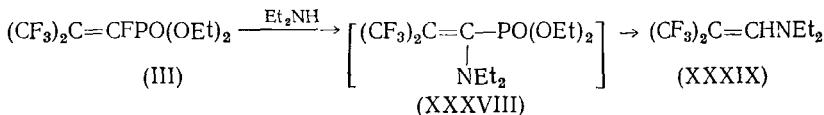


В патенте [71] описано замещение винильного атома хлора при действии пиперидина на 1,2-дихлор-3,3,3-трифторпропенилфосфонат; последующий гидролиз привел к кетофосфонату:

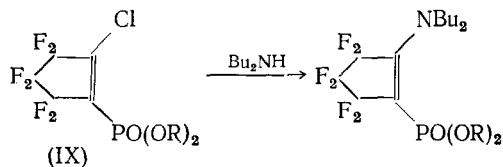
¹⁰ Аналогично реагирует эфир метил(пентафторпропенил)fosфиновой кислоты [38].



Взаимодействие перфторизобутенилфосфоната (III) с диэтиламином, по-видимому, приводит к замещению винильного атома фтора в α -положении, однако неустойчивый енаминофосфонат (XXXVIII) расщепляется под действием избытка амина с образованием енамина (XXXIX) [27]:

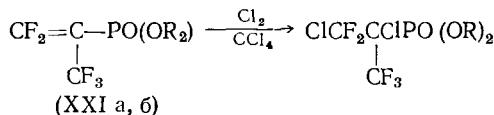


Реакцией циклических ненасыщенных фосфонатов (IX) с вторичными аминами получены соответствующие енаминофосфонаты [82]:



б) Галогенирование и гидрогалогенирование

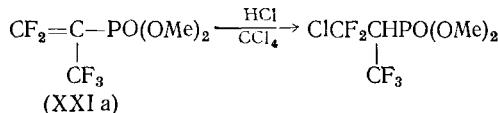
Электрофильное присоединение галогенов и галогенводородов по связи $\text{C}=\text{C}$ обычно затрудняется при введении электроноакцепторных группировок в ненасыщенное соединение [85, 86]. Однако эфиры пентафторизопренилфосфоновой кислоты (XXIa, б), несмотря на свою высокую электрофильность, очень легко присоединяют хлор в инертном растворителе, причем реакция не требует катализа основанием [87]:



Менее электрофильный трифторвинилфосфонат (VIIa) хлорируется в этих условиях гораздо медленнее, что показано с помощью конкурентной реакции [31].

Предполагается, что фосфонатная группа играет роль «внутреннего основания», которое активирует молекулу галогена и переводит галогенирование высокоэлектрофильного ненасыщенного соединения на «нуклеофильные рельсы» [87].

По аналогичной причине пентафторизопренилфосфонат (XXIa) легко образует продукт присоединения с хлористым водородом [87]¹¹:



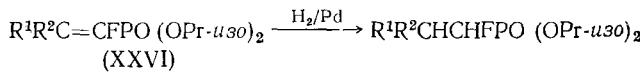
В этих реакциях пентафторизопренилфосфонаты ведут себя подобно диалкиламидам перфторметакриловой кислоты (ср. [21]).

2-Хлорперфторцикlopентенилфосфонат (IX), $\text{R}=\text{Et}$, обесцвечивает раствор брома, а бис-фосфонат (X), $n=3$, $\text{R}=\text{Et}$ с бромом не реагирует [77]. При бромировании тетрааллилового эфира перфторцикlopентенил-бис-фосфоновой кислоты реагируют лишь связи $\text{C}=\text{C}$ в нефтотирированных аллильных фрагментах [10, 75].

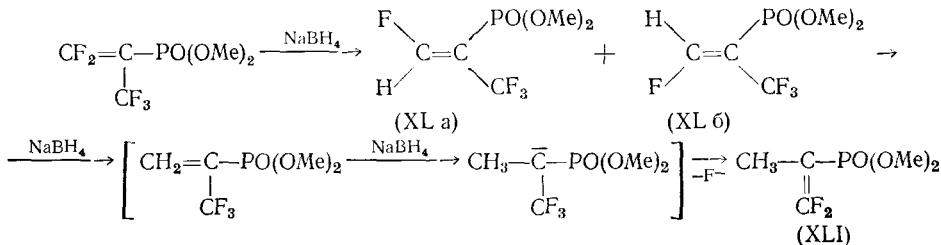
¹¹ Подобным образом реагируют с хлористым водородом хлорсодержащие алкилфосфонаты [88].

в) Восстановление и окисление

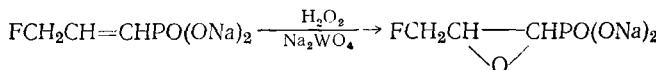
Двойная связь $C=C$ в производных фторалкенилфосфоновых кислот может насыщаться при гидрировании и окислении. Эфиры α -фторвинилфосфоновых кислот (XXVI) в условиях каталитического гидрирования превращаются в соответствующие насыщенные фосфонаты [56]:



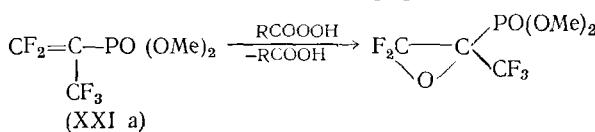
Взаимодействие эфира пентафторизопропенилфосфоновой кислоты (XXIa) с борогидридом натрия приводит к замещению атомов фтора на водород. Среди продуктов реакции идентифицированы моногидропроизводные (XLa, б) и тригидропроизводное (XLI) [45]:



Описано образование α -окиси из соли 3-фторпропенилфосфоновой кислоты [71]¹²:



Пентафторизопропенилфосфонат (XXIa) легко эпоксируется под действием ароматической надкислоты в эфире [89, 90]:



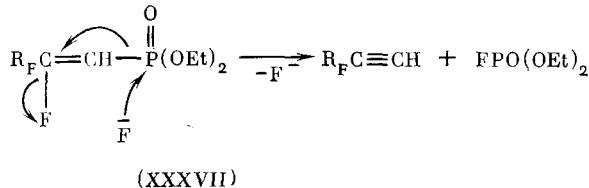
Подобным образом ведут себя производные перфторметакриловой кислоты [21, 89].

2-Хлорперфторцикlopентенилфосфонат (IX), $R=Et$, обесцвечивает раствор перманганата [77].

г) Реакции с фторид-ионом

Атака фторид-ионом может направляться либо на атом фосфора, либо на электрофильтральный атом углерода фторалкенилфосфоната, в зависимости от его строения.

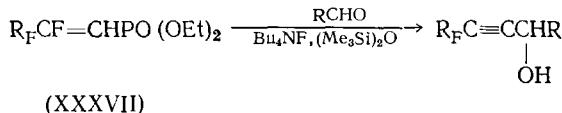
Так, α -гидроперфторалкенилфосфонаты (XXXVII) под действием катализических количеств тетрабутиламмонийфторида или фтористого цезия превращается в перфторалкилацетилены [60, 83]:



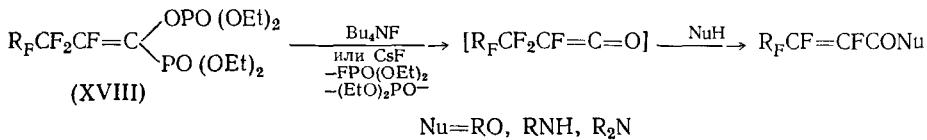
¹² Окиси нефторированных ненасыщенных фосфонатов могут быть получены различными способами, в том числе эпоксидированием. Окись пропенилфосфоновой кислоты $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CHPO}(\text{OH})_2$ (фосфиномицин) является антибиотиком [91].



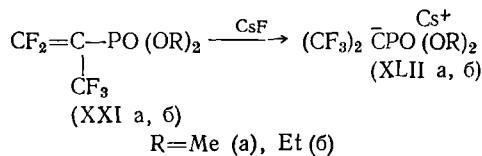
В присутствии альдегидов образуются этинилкарбинолы [92]:



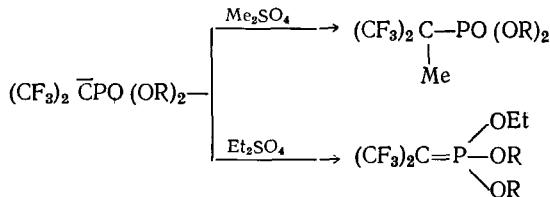
В случае фосфорилоксифосфонатов (XVIII) также возможен разрыв связи C—P. Совместное действие фторид-аниона и спирта или амина приводит к производным α,β -ненасыщенных карбоновых кислот, вероятно, с промежуточным образованием фторированных кетенов [93]:



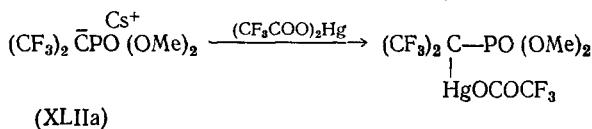
Высокоэлектрофильные пентафторизопропенилфосфонаты (XXI) в мягких условиях присоединяют анион F⁻ по связи C=C. Действием CsF в полярных аprotонных растворителях при пониженных температурах получены сравнительно устойчивые растворы солей (XLII), содержащих α -фосфонатзамещенный карбанион [80]:



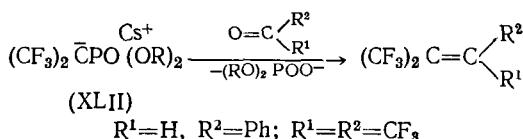
Этот мезомерный карбанион может алкилироваться как по углероду, так и по кислороду [80]:



Описано также меркурирование соли (XLIIa) [45]:



Значительный интерес представляет использование солей (XLII) в реакции Виттига — Хорнера. При действии карбонильных соединений образуются фторсодержащие олефины [80]:

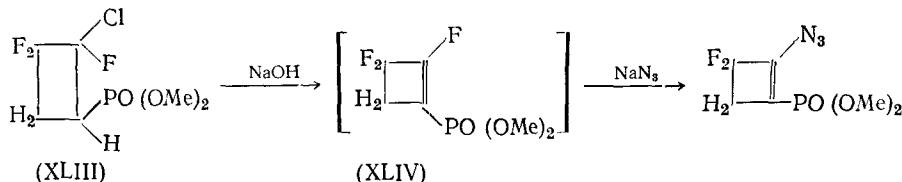


Здесь в реакции Виттига — Хорнера применен нестандартный прием для получения исходного α -фосфонатзамещенного карбаниона: вместо обычного депротонирования α -гидрофосфоната [94] использовано присоединение нуклеофила (F⁻) к α,β -ненасыщенному фосфонату ¹³.

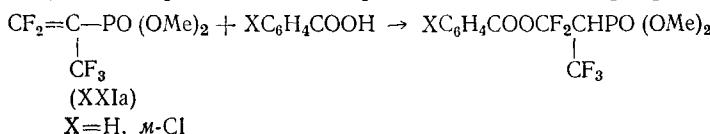
¹³ Аналогично использовано присоединение меркаптидов к α -карбалкоксивинил-фосфонатам [95].

д) Прочие реакции

Действие азида натрия в присутствии щелочи на циклический фосфонат (XLIII) приводит к ненасыщенному азидофосфонату, вероятно, вследствие замещения винильного атома фтора в промежуточно образующемся циклобутенилфосфонате (XLIV) [96]:



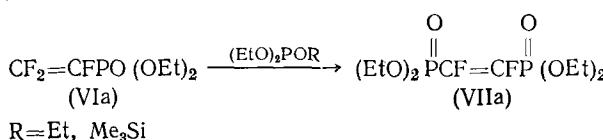
Подобно перфторметакрилатам [21, 89] лентафтоторизопропенилфосфонат (XXIa) легко присоединяет карбоновые кислоты [80]:



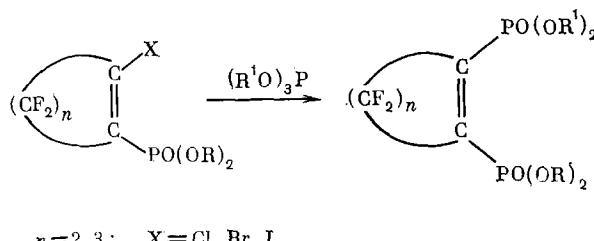
Реакция 2-гидроперфторцикlobутенилфосфоната (IVa) с диэтилфосфитом осуществляется в радикальных условиях и приводит к продукту присоединения (XIX) [39]:



При взаимодействии трифторвинилфосфоната (VIIa) со средними фосфитами замещается винильный атом фтора с образованием бис-фосфоната (VIIa) [31]:

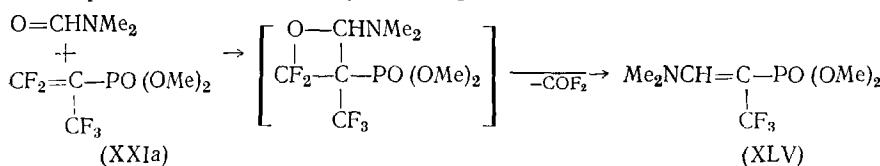


Подобное замещение винильного атома галогена наблюдается и в случае циклических ненасыщенных фосфонатов [14, 74]:



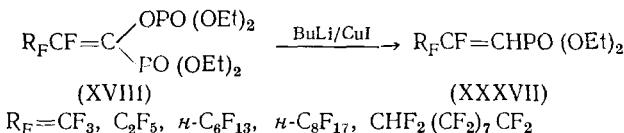
Эфиры ω -иодперфторалкенилфосфоновых кислот (VIIIa—b) не реагируют с триэтилфосфитом даже при нагревании [34].

Пентафторизопропенилфосфонат (XXIa) при реакции с диметилформамидом дает енаминофосфонат (XLV), вероятно, через промежуточное образование циклоалдукта [80].



Аналогичные реакции производных перфторметакриловой кислоты широко распространены [21].

α -Фосфорилоксизамещенные фосфонаты (XVIII) при обработке бутилмедью превращаются в α -гидроперфторалкенилфосфонаты (XXXVII) [61]:



* * *

Резюмируя сказанное выше, следует отметить многообразие реакций фторалкенилфосфонатов, сочетающих в себе свойства фторсодержащих олефинов и производных фосфоновых кислот. Представляет несомненный интерес систематическое изучение этого класса соединений, тем более, что некоторые его представители могут найти практическое применение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Промоненков В. К., Иван С. З.//Успехи химии. 1968. Т. 37. С. 1577.
2. Ионин Б. И., Боголюбов Г. М., Петров А. А.//Там же. 1967. Т. 36. С. 587.
3. Пурделя Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М. Химия, 1972.
4. Иванов Б. Е., Левин Я. А.//Синтез и модификация полимеров. М.: Наука, 1976. С. 72.
5. Kato M., Akiyama K., Akasaka Y., Yamabe M.//Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. 1982. V. 32. P. 117.
6. Kato M., Akiyama K., Yamabe M.//Ibid. 1983. V. 33. P. 135.
7. Kato M., Munekata S., Yamabe M.//183 ACS Nat. Meeting. Div. Fluor. Chem. (USA). 1982. N 25.
8. Dietrich P., Angler G., Groß U., et al. Пат. 2808754 ФРГ//С. А. 1979. V. 90. 40551.
9. Block H.-D. Пат. 2535640 ФРГ//С. А. 1977. V. 87. 23489.
10. Frank A. W.//J. Org. Chem. 1965. V. 30. P. 3663.
11. Briner W. W., Widder J. S. Пат. 3535421 США//С. А. 1971. V. 74, 15734.
12. Пат. 4565808 США//АИПС «Фтор». 1987. Компл. З. № 501.
13. Кнунянц И. Л., Тюленева В. В., Первова Е. Я., Стерлин Р. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. С. 1797.
14. Bauer G., Hägele G.//Z. Naturforsch. 1979. B. 34b. S. 1252.
15. Кнунянц И. Л., Утебаев У., Рохлин Е. М. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 875.
16. Утебаев У., Рохлин Е. М., Лурье Э. П., Кнунянц М. Л.//Там же. 1975. С. 1463.
17. Утебаев У. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1976.
18. Кнунянц И. Л., Утебаев У., Рохлин Е. М. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 895.
19. Гонтарь А. Ф., Тилькунова Н. А., Быховская Э. Г., Кнунянц И. Л.//Там же. 1977. С. 2379.
20. Тюленева В. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1963.
21. Рохлин Е. М., Абдуганиев Е. Г., Утебаев У.//Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 1177.
22. Лурье Э. П., Гальперн Е. Г., Гамбарян Н. П. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 619.
23. Кнунянц И. Л., Первова Е. Я., Тюленева В. В.//Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. С. 576.
24. Кнунянц И. Л., Стерлин Р. Н., Тюленева В. В., Пинкина Л. Н.//Изв. АН СССР. ОХН. 1963. С. 1123.
25. Dittrich R., Hägele G.//Phosphorus and Sulfur. 1981. V. 10. P. 127.
26. von Allwörden U., Röschenthaler G.-V.//Chem.-Zeitung. 1985. B. 109. S. 81.
27. Кнунянц И. Л., Первова Е. Я., Тюленева В. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. С. 1576.
28. Гамбарян Н. П., Дельцова Д. П., Лившиц В. А., Тер-Габриелян Е. Г.//Там же. 1986. С. 2344.
29. Feiring A. E., Hovey M. C., Arthur S. D.//J. Fluor. Chem. 1984. V. 24. P. 125.
30. Moillet J. C.//IX Symp. Intern. Fluor. Chim. (France). 1979.//АИПС «Фтор». 1980. Компл. З. № 826—836.
31. Кадыров А. А., Рохлин Е. М., Галахов М. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 1885.
32. Кнунянц И. Л., Урушадзе М. В., Рохлин Е. М.//Там же. 1971. С. 1365.
33. Bouleau B., Hervaud Y., Piefrasanta Y.//Phosphorus and Sulfur. V. 11. P. 373.
34. Кнунянц И. Л., Первова Е. Я.//Изв. АН СССР. ОХН. 1962. С. 1409.
35. Davis H. R. Пат. 2742510 США//РЖХим. 1957, 75359.
36. Frank A. W., Baranauskas C. F. Пат. 3505433 США//С. А. 1970. V. 72. 121705.

37. Park J. D., Furuta O. K. // Tetrahedron Lett. 1969. P. 393.
38. Ивин С. З., Промоненков В. К., Фокин Е. А. // Журн. общ. химии. 1969. Т. 39. С. 1058.
39. Ueda T., Inukai K., Muramatsu H. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1969. V. 42. P. 1684.
40. Сизов Ю. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ВАХЭ, 1974.
41. Зейфман Ю. В., Тер-Габриэлlyn Е. Г., Гамбарян Н. П., Кнунянц И. Л. // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 431.
42. Кнунянц И. Л., Быховская Э. Г., Волковицкий В. Н. и др. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1972. Т. 17. С. 598.
43. Inukai K., Ueda A., Muramatsu H. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1967. V. 40. P. 1288.
44. Инукаи К., Уэда А. Пат. 15402 Япония // С. А. 1969. В. 70, 68507.
45. Кадыров А. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1984.
46. Зиновьев Ю. М., Спирионова Т. Г., Соборовский Л. З. // Журн. общ. химии. 1959. Т. 29. С. 3594.
47. Зиновьев Ю. М., Соборовский Л. З. // Там же. 1959. Т. 29. С. 3954.
48. Boyce C. B. C., Webb S. B., Phillips L., Ager U. R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1974. P. 1644.
49. Ishihara T., Maekawa T., Yamasaki Y., Ando T. // J. Fluor. Chem. 1987. V. 34. P. 323.
50. Кнунянц И. Л., Рохлин Е. М., Кадыров А. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 237.
51. Кадыров А. А., Рохлин Е. М. // Там же. 1981. С. 2583.
52. Heine J., Röschenthaler G.-V. // Chem. Zeitung. 1986. В. 110. С. 91.
53. Heine J., Röschenthaler G.-V. // Chem. Ber. 1987. B. 120. S. 1445.
54. Goldwhite H., Rowsell D. G., Valdez C. // J. Organometal. Chem. 1968. V. 12. P. 133.
55. Газиева Н. И., Щекотухин А. И., Гинсбург В. А. А. с. 225190 СССР // Б. И. 1968. № 27. С. 18.
56. Blackburn G. M., Parratt M. J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1986. P. 1417.
57. Blackburn G. M., Parratt M. J. // Ibid. 1986. P. 1425.
58. Raasch M. S. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 2500.
59. Ishihara T. // 3. Regular Meeting Sov.-Jap. Fluor. Chem. (Japan). 1983. № 7.
60. Ishihara T., Maekawa T., Ando T. // Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 1377.
61. Ishihara T., Maekawa T., Yamasaki Y., Ando T. // J. Fluor. Chem. 1986. V. 34. P. 271.
62. Ishihara T. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 300.
63. Kolodiaznyi O. I. // Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 439.
64. Колодязный О. И., Голохов Д. Б., Кухарь В. П. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 1035.
65. Колодязный О. И. // Там же. 1984. Т. 54. С. 966.
66. Колодязный О. И. // Там же. 1986. Т. 56. С. 283.
67. Колодязный О. И. // Там же. 1982. Т. 52. С. 447.
68. Collet H., Calas P., Comteyras A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 1152.
69. Ким Т. В., Киселева Е. И., Синица А. Д. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 807.
70. Blackburn G. M., Kent D. E. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. P. 511.
71. Christensen B. G., Beattie T. R., Graham D. W. Пат. 3822296 США // АИПС «Фтор». 1975. Компл. 4. № 483—492.
72. Sharp K. G., Schwager I. // Inorg. Chem. 1976. V. 15. P. 1697.
73. Кабачник М. И., Чжан Жун-юй, Цветков Е. Н. // Журн. общ. химии. 1962. Т. 32. С. 3351.
74. Frank A. W. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 1521.
75. Frank A. W., Baranauskas C. F. Пат. 3678100 США // С. А. 1972. В. 77, 140277.
76. Frank A. W., Baranauskas C. F. Пат. 3629326 США // С. А. 1972. В. 77, 5606.
77. Frank A. W. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 1917.
78. Пудовик А. Н., Кузовлева Р. Г. // Журн. общ. химии. 1965. Т. 35. С. 354.
79. Пудовик А. Н., Ястребова Г. Е., Никитина В. И., Самитов Ю. Ю. // Там же. 1968. Т. 38. С. 292.
80. Кадыров А. А., Рохлин Е. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1353.
81. Кнунянц И. Л., Чебурков Ю. А. // Изв. АН СССР. ОХН. 1961. С. 1057.
82. Frank A. W. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 1920.
83. Ishihara T., Yamasaki Y., Ando T. // Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 79.
84. Yamasaki Y., Maekawa T., Ishihara T., Ando T. // Chem. Lett. 1985. P. 1387.
85. де ла Мар П., Болтон Р. // Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. М.: Мир, 1968. С. 140.
86. Roedig A. // Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl). B. V/4. Stuttgart: G. Thieme Verlag, 1960. S. 38.
87. Зейфман Ю. В., Ланцева Л. Т., Кадыров А. А., Рохлин Е. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1116.
88. Гарбина В. А., Догадина А. В., Захаров В. И. и др. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49.
89. Кадыров А. А., Рохлин Е. М., Кнунянц И. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 2344.
90. Кадыров А. А., Рохлин Е. М. // IV Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений. Тез. докл. Ташкент. 1982. С. 210.
91. Redmore D. // Chem. Revs. 1971. V. 71. P. 315.
92. Ishihara T., Maekawa T., Ando T. // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 357.
93. Ishihara T., Yamasaki Y., Ando T. // Ibid. 1986. V. 27. P. 2879.
94. Wadsworth W. S. // Org. React. 1977. V. 25. P. 73.
95. Semmelhack M. F., Tomesh J. C., Czarny M., Boettger S. // J. Org. Chem. 1978. V. 43.
96. Buhr G. Пат. 2349108 ФРГ // С. А. 1975. В. 83, 113750.