

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 8

АВГУСТ 1992

ТОМ 61

МОСКВА
«НАУКА»ЖУРНАЛ ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1932 ГОДА
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.221

ХИМИЯ ПЕРФТОРАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИЦИАНОЭТИЛЕНОВ

© 1992 г.

Фокин А.В., Тютин В.Ю., Чкаников Н.Д.

Обобщены основные данные по способам получения и реакционной способности перфторалкилзамещенных дицианоэтиленов. Показаны основные направления применения этих соединений в органическом синтезе. Приведены примеры практического применения перфторалкилзамещенных дицианоэтиленов и полученных из них соединений.

Библиография – 72 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1395
II. Методы синтеза перфторалкилзамещенных дицианоэтиленов	1396
III. π-Комплексы перфторалкилзамещенных дицианоэтиленов с ароматическими соединениями	1398
IV. Окислительно-восстановительные реакции перфторалкилзамещенных дицианоэтиленов	1398
V. Реакции циклоприсоединения перфторалкилзамещенных дицианоэтиленов	1399
VI. Реакции перфторалкилзамещенных дицианоэтиленов с олефинами при участии аллильного водорода	1408
VII. Реакции перфторалкилзамещенных дицианоэтиленов с нуклеофилами	1411
VIII. Прочие реакции перфторалкилзамещенных дицианоэтиленов	1417
IX. Применение перфторалкилзамещенных дицианоэтиленов и полученных из них соединений	1419

I. ВВЕДЕНИЕ

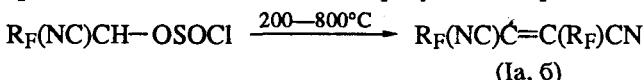
Потребности медицины, сельского хозяйства, а также современных технологий различного назначения в новых органических соединениях, обладающих специфическими свойствами, способствуют в последние годы интеграции фторорганической химии в систему общего органического синтеза. Важным направлением такого слияния является использование синтонов, содержащих перфторалкильную группу у кратной связи, в синтезах органических соединений более сложного строения, модифицированных перфторалкильными группами [1]. При этом, как правило, не удается использовать прямые аналогии с реакциями нефтотирированных непредельных соединений, так как присутствие перфторалкильной группы у кратной связи существенно

отражается на характере реакционной способности. Предлагаемый обзор рассматривает особенности химического поведения перфторалкилзамещенных дицианоэтиленов в традиционных для органического синтеза превращениях.

Перфторалкилзамещенные дицианоэтилены сочетают в себе свойства перфторолефинов [2] полифторкарбонильных соединений [3, 4] и их ацилиминов [5], а также нефтторированных полицианоэтиленов [6, 7], химия которых широко представлена в соответствующих обзورах. Вместе с тем химия фторсодержащих дицианоэтиленов не отражена в обзорных работах. Восполняя этот пробел, авторы надеются, что их работа будет способствовать «наведению мостов» между фторорганической химией и классическим органическим синтезом.

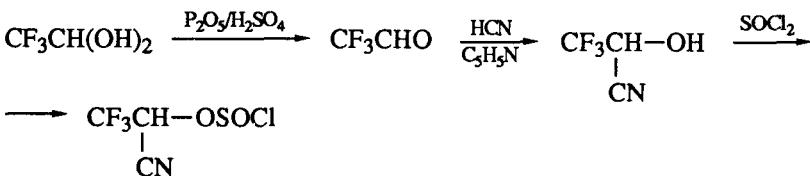
II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПЕРФТОРАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИСИАНОЭТИЛЕНОВ

Существуют три основных метода синтеза фторсодержащих дицианоэтиленов. Первым был описан способ получения 1, 2-дициано-1,2-бис-(трифторметил)этиленов (I а, б) и их аналогов пиролизом хлорсульфитных производных перфторалкил- и фторгалогеналкилцианометана в присутствии серы [8].

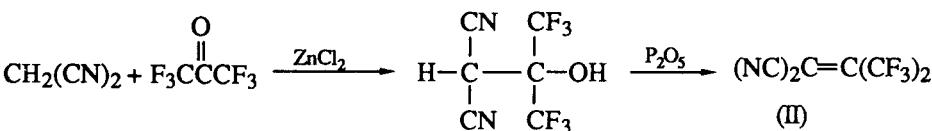


Этот метод подобен получению тетрацианоэтилена хлорированием-дегидрохлорированием малононитрила [9]. Механизм, по-видимому, в обоих случаях включает образование соответствующих интермедиатов карбенового типа, димеризация которых приводит к производным этилена. В случае пиролиза хлорсульфитного производного (трифторметил) цианометана образуется смесь *цис*- и *транс*-1,2-дициано-1,2-бис-(трифторметил) этиленов (Iа, б), о количественном соотношении которых не сообщается. Разделение изомерной смеси может быть осуществлено методом газожидкостной хроматографии. *цис*-Изомер (Iа) легко трансформируется в *транс*-1,2-дициано-1,2-бис-(трифторметил) этилен (Iб) при обработке триэтиламином [10].

Синтез исходных хлорсульфитных производных [8, 10] осуществлен по следующей схеме:

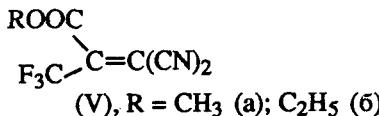
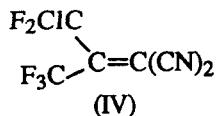
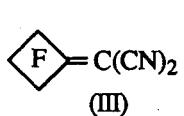


Вторым является метод, основанный на использовании реакции Кневенагеля в несколько видоизмененных условиях, и заключающийся в конденсации малононитрила и перфтор- или фторгалогенкетонов в присутствии каталитических количеств хлорида цинка. Образующийся спирт дегидратируется пятиводью фосфора в жидкой фазе или пропусканием его паров над силикагелем при температурах 100–300°C [11–16]. Например, конденсация малононитрила и гексафторацетона с последующей дегидратацией аддукта P_2O_5 приводит к 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторометил)этилену(II) с выходом 50% [14].

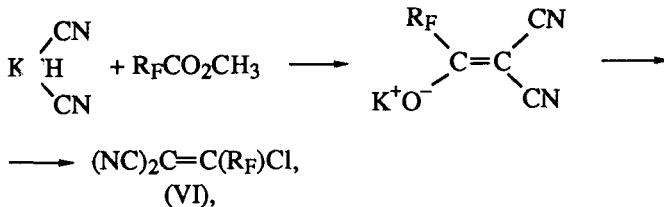


Подобным образом получены соответствующие фторсодержащие или денитро-нитрилы на основе перфторциклогубутанона [13] и пентафторхлорацетона [15, 16], а также метилового (V а) и этилового (V б) эфиров трифторпиривиноградной кислоты

(III, IV, V a, б) [17].

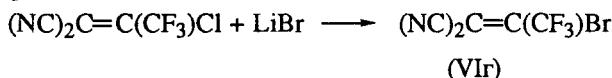


В начале восьмидесятых годов предложен метод синтеза фторсодержащих илиден-малононитрилов конденсацией калиевой или натриевой солей малононитрила с эфирами перфторкарбоновых кислот с последующей обработкой солей β,β -дициано- α -(перфторалкил)-винилового спирта пятихлористым фосфором [13, 18, 19].



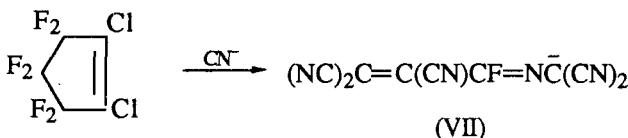
$\text{R}_F = \text{CF}_3$ (а), C_2F_5 (б), $\text{n-C}_3\text{H}_7$ (в)

Выход олефинов (VI а-в) возрастает при использовании в качестве хлорирующего агента PhPCl_4 [19]. Соответствующий бромомефин (VI г) получен из 1,1-дициано-2-хлор-2-(трифторметил) этилена взаимодействием с безводным бромистым литием при нагревании до 120°C [16].

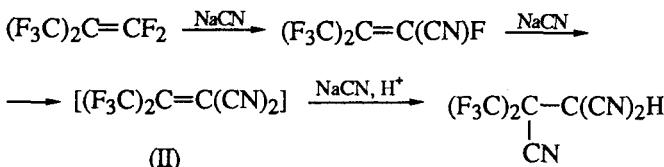


Описанный метод получения фторсодержащих илиденмалононитрилов с успехом применим для синтеза их аналогов, содержащих CO_2R или CF_3 -группы [19].

В связи с обсуждением методов синтеза фторсодержащих дицианоэтиленов нельзя не упомянуть о реакциях замещения винильных атомов галогенов в перфторолефинах и фторгалогенолефинах на цианогруппы. Так, взаимодействие 1,2-дихлорпентафторцикlopентена с цианистым натрием приводит к образованию 3-фтор-1,1,4,5,5-пентациано-2-азапентадиенид-аниона (VII) [20]:

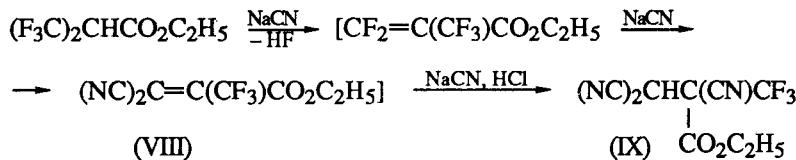


Замена винильного атома фтора на цианогруппу легко достигается при реакции перфторизобутилена с цианистым натрием, причем образующийся нитрил способен к дальнейшей реакции с NaCN . Предполагается, что интермедиатом является 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил) этилен (II) [2, 21]



Взаимодействие NaCN с этиловым эфиром α -гидроперфторизомасляной кислоты приводит к этиловому эфиру 1-трифторметил-1,2,2-трицианоуксусной кислоты (IX). В этом случае одним из промежуточных продуктов, вероятно, является этиловый эфир

3,3-дициано-2-(трифторметил) акриловой кислоты (VIII) [21]



III. π -КОМПЛЕКСЫ ПЕРФТОРАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИИДАНОЭТИЛЕНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Все рассматриваемые олефины образуют интенсивно окрашенные растворы при смешивании с ароматическими соединениями или другими π -основаниями. Эта окраска свидетельствует об образовании π -комплексов, которые характеризуются интенсивным поглощением в видимой или близкой ультрафиолетовой областях. Максимумы поглощения комплексов не принадлежат ни одному из реагентов и относятся к новым молекулярным образованиям. Ряд комплексов и их максимумы поглощения, а также коэффициенты экстинкции (\mathcal{E}), приведенные в работе [14], представлены в табл. 1.

Таблица I

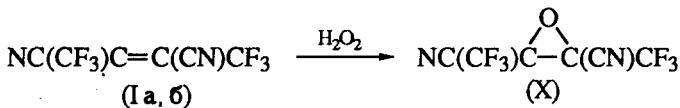
π-Комплексы дицианоолефинов (II, III)

π -Основание	π -Кислоты			
	(II)		(III)	
	λ , нм	\mathcal{E}	λ , нм	\mathcal{E}
Пирен	500	3670	580	1930
Дурол	386	2520	423	2430
Гексаметилбен- зол	445	1060	497	1040
Бензол	316	1950	334	2170
Толуол	327	1720	358	1720

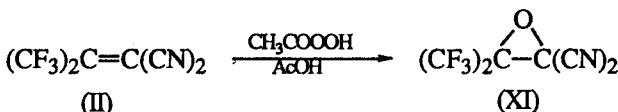
Примечание: растворитель CH_2Cl_2 , температура 24°C.

IV. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПЕРФТОРАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИЦИАНОЭТИЛЕНОВ

При взаимодействии с пероксидом водорода 1,2-дициано-1,2-бис-(трифторметил)этилены (I а, б) образуют 2,3-дициано-2,3-бис-(трифторметил)оксираны (X) [10]

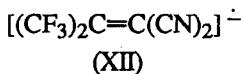


Аналогично алкенам (I а, б) 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этилен (II) и его аналоги окисляются пероксидом водорода или надкислотами до 2,2-дициано-3,3-бис-(трифторметил)оксирана (XI) и его пергалогеналкильных производных [12, 13].



При электрохимическом восстановлении алкена (II) в диметилформамиде при 20°C

образуется анион-радикал 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил) этилена (XII)



Исследованы ЭПР спектры этого анион-радикала [22, 23].

Соответствующий анион-радикал получен из *транс*-1,2-дициано-1,2-бис-(трифторметил) этилена (I б) [22, 23]. В работе [24] на основе экспериментальных потенциалов ионизации оценено сродство к электрону алканов (I а, б) и изучены их фотоэлектронные спектры.

1,1-Дициано-2,2-бис-(трифторметил) этилен (II) может быть восстановлен до соответствующего производного этана (XIII) 1,3-циклогексадиеном [16]. Следов [4+2]-циклоаддукта в этом случае обнаружено не было

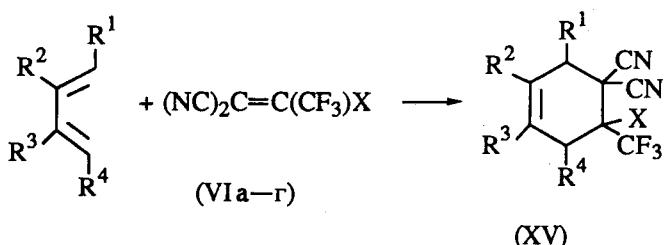


Гидразобензол окисляется алканом (II) до азобензола [25]. Вероятно, и в этой реакции образуется 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этан (XIII), однако он не выделялся из реакционной массы. Аналогично алкану (II) реагируют с гидразобензолом дицианоэтилены (V, а, б) [17].

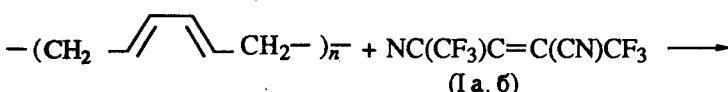
V. РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ПЕРФТОРАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИЦИАНОЭТИЛЕНОВ

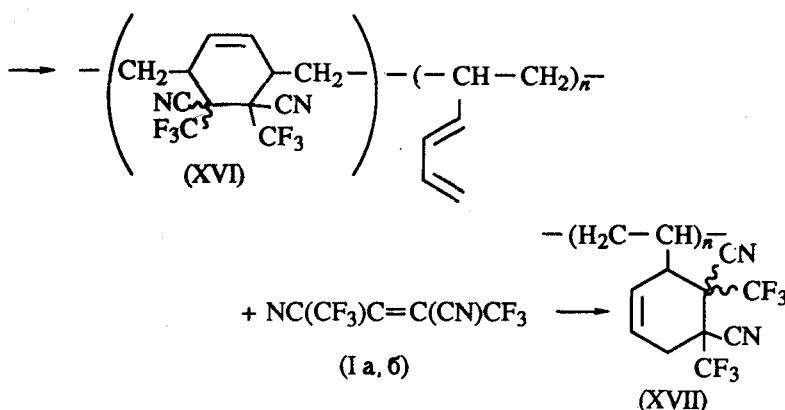
1. Реакции Дильса–Альдера ([4+2]-цикlopрисоединение)

Фторсодержащие дицианоэтилены являются активными диенофилами в реакциях Дильса–Альдера. Так, 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этан (II), 1,1-дициано-2-(трифторметил)-2-(дифторхлорметил)этан (IV) и 1,1-дициано-2-галоген-2-(перфторалкил)этаны (VI а–г) реагируют при температурах 0–25°C в присутствии растворителя или без него с 1,3-бутадиеном, 2,3-диметилбутадиеном, изопреном и рядом других линейных диенов, давая [4+2]-аддукты цикlopрисоединения (XV) с высокими выходами [14, 16, 26, 27]

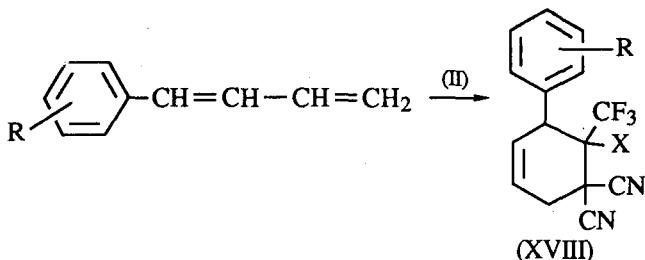


Данная реакция использовалась для модификации полимеров различных триенов. Например, полимеры 1,3,5-гексатриена; 1,3,5-гептатриена и 2,4,6-октатриена, содержащие сопряженные диеновые группы, модифицировали, используя реакцию Дильса–Альдера с 1,2-дициано-1,2-бис-трифторметил)этанами (I а, б) в растворах бензола, толуола или тетрагидрофурана при 25–80°C [28, 29]. Установлено, что образуются циклические структуры в основной цепи (XVI) полимеров или в подвесках (XVII). Конверсия составляла от 10 до 75%



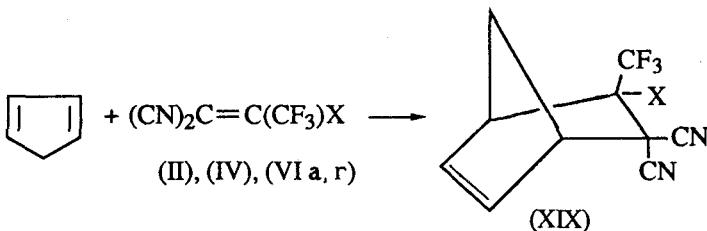


Систематически изучены реакции [4+2]-циклоприсоединения алкена (II) с транс-1-арилбутадиенами, приводящие к производным циклогексана (XVIII) [26, 27]



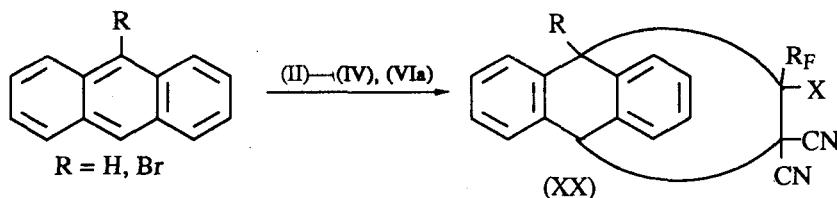
$R = p\text{-N(CH}_3)_2, p\text{-OCH}_3, p\text{-CH}_3, H, m\text{-F}, m\text{-Cl}, m\text{-CF}_3, m\text{-NO}_2$

Проведено сравнение относительных скоростей реакций различных фторсодержащих дицианоэтиленов с циклопентадиеном, приводящих к продуктам [4+2]-цикло-присоединения (XIX) [16].

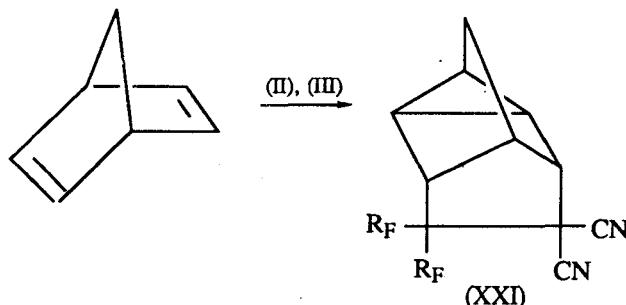


Реакционная способность убывает в ряду: $(CF_3)_2C=C(CN)_2$ (II) $>$ $(CF_3)(CF_2Cl)C=C(CN)_2$ (IV) $>$ $(CF_3)ClC=C(CN)_2$ (VIa) $>$ $(CF_3)BrC=C(CN)_2$ (VI г). Все рассмотренные алкены уступают по активности тетрацианоэтилену [30].

В качестве диена может выступать антрацен и некоторые его производные. Дицианометиленгексафторциклогексан (III) реагирует с антраценом в бензоле при комнатной температуре, образуя аддукт (XX) за несколько минут [14]. В случае алканов (II), (IV) и (VI a) условия реакции более жесткие [14, 16]. Для образования циклоаддуктов с 9-бромантраценом требуется температура 100°C [16].

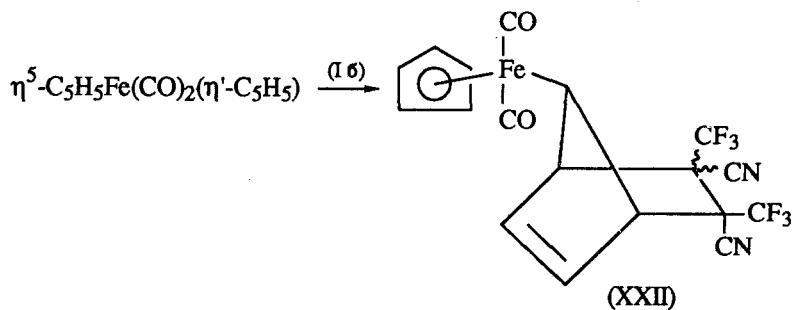


Алкены (II), (III) являются активными диенофилами в гомо-реакциях Дильса—Альдера [14]. Так, 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этилен (II) уже при комнатной температуре дает циклоаддукт (XXI) с норборнадиеном. Для завершения реакции требуется около трех часов, что значительно меньше, чем для аналогичной реакции тетрацианоэтилена [31]

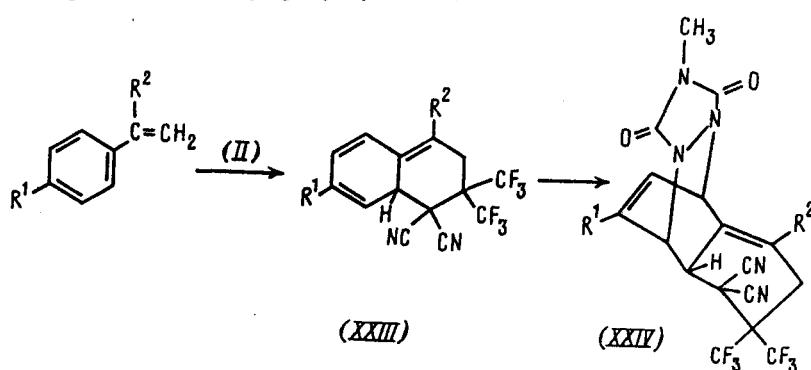


Высокая реакционная способность алкенов (II), (III) по сравнению с тетрацианоэтиленом при взаимодействии с норборнадиеном объясняется их более легкой поляризуемостью и возможностью образования интермедиата или переходного состояния с большим разделением зарядов [14].

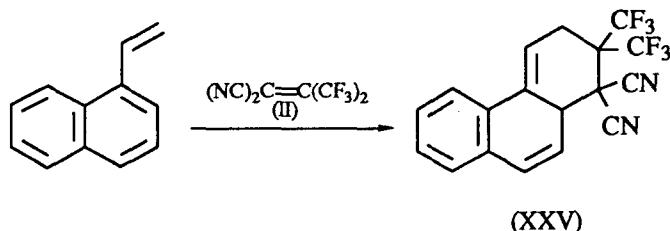
Диеновая система может находиться в составе ненасыщенного углеводородного лиганда в комплексах переходных металлов. Описана реакция $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta'\text{-C}_5\text{H}_5)$ с транс-1,2-дициано-1,2-бис-(трифторметил) этиленом (I б), приводящая к 1:1 аддукту (XXII), содержащему норборнильный цикл [32]



Сообщалось о реакциях [4+2]-цикlopрисоединения, в которых ароматическое бензольное ядро выступает как часть диеновой системы [33, 34]. Производные стирола и 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил) этилен (II) подвергаются обратимой реакции Дильса—Альдера. Выделен неароматический аддукт (XXIII), который был в свою очередь субстратом в реакции [4+2]-цикlopрисоединения с N-метилтриазолинионом, приводящей к трициклическому продукту (XXIV)

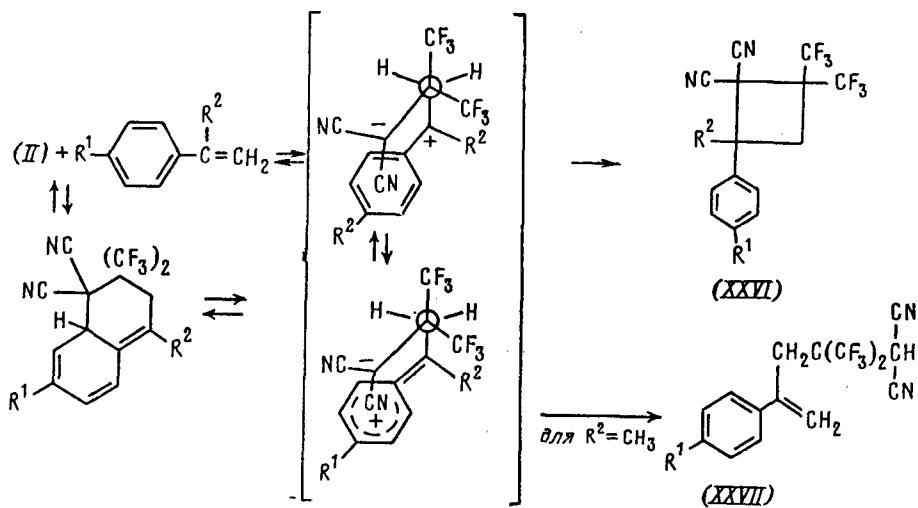


Эффекты заместителей R^1 и R^2 и влияние полярности растворителя на скорость обсуждаемой реакции согласуются с синхронным механизмом реакции [34]. Отмечено, что, если частью исходного диена является нафтиловая система, то продукт циклоприсоединения (XXV) является стабильным, а реакция Дильса–Альдера необратимой [34]



Это явление объясняется меньшей потерей энергии резонанса нафтиловой системой по сравнению с бензольной.

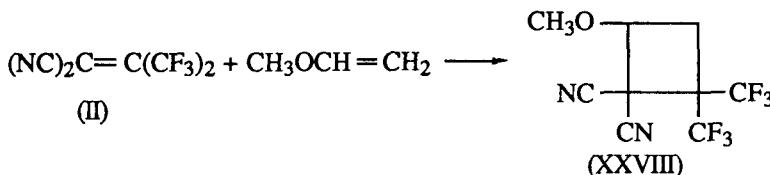
При детальном изучении превращений, присходящих в системе «стирол – 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этилен (II)», показано, что при 20°C с быстрым обратимым циклоприсоединением Дильса–Альдера конкурирует медленная необратимая реакция образования производных циклобутана (XXVI), т.е. [2+2]-циклоприсоединение. Обнаружены также продукты еновой реакции (XXVII). Общая схема превращений [33] представлена на схеме



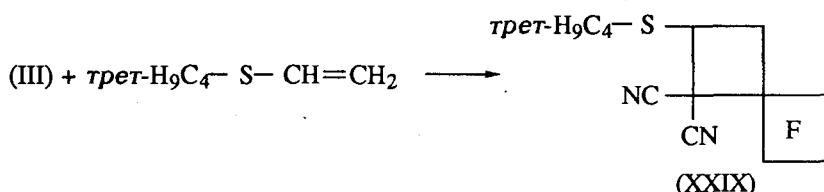
2. Реакции [2+2]-циклоприсоединения

Образование циклобутановых производных наряду с продуктами реакции Дильса–Альдера отмечалось при взаимодействии алкена (II) с 1-хлор-1,3-бутадиеном [16]; 1,1-диарилбутадиеном [26] и 1-арил-1,3-бутадиеном [26, 27]. В случае 1,1-диарилбутадиена продукт [2+2]-циклоприсоединения является основным [35]. Реакции [2+2]-циклоприсоединения с олефинами занимают особое место в химии фторсодержащих дицианоэтиленов, так как часто реализуются в исключительно мягких условиях [14]. Так, 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этилен (II) реагирует практически мгновенно даже при -78°C метилвиниловым эфиром, образуя 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)-4-

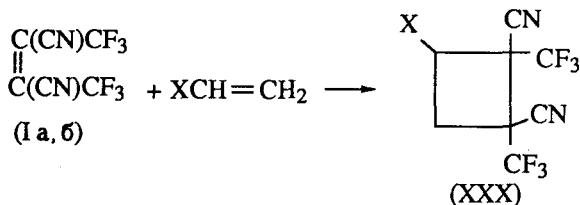
метоксицикlobутан (XXVIII) с выходом 87%



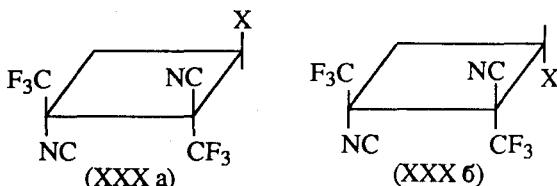
При 0°C в таких растворителях, как пентан или четыреххлористый углерод, алкен (II) за несколько минут дает циклоаддукты типа (XXVI) со стиролом, *n*-метоксистиролом и α -метилстиролом, причем при пониженных температурах не наблюдается образование продуктов реакции Дильса–Альдера [11–14]. В тех же условиях *трет*-бутилвинилсульфид и α -метилстирол реагируют с дицианометиленгексафторцикlobутаном (III), образуя соответствующие спиропроизводные циклобутана, например (XXIX)



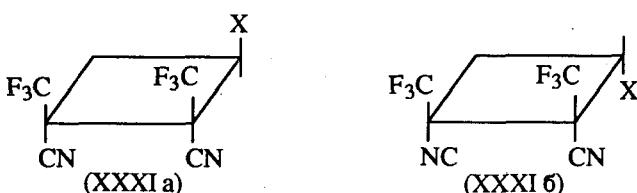
Изучена стереохимия реакций [2+2]-циклоприсоединения для *цис*-и *транс*-1,2-дициано-1,2-бис-(трифторметил)этиленов (I а) и (I б) [36]. Найдено, что эти алкены реагируют при комнатной температуре с алкилвиниловыми эфирами, алкилвинилсульфидами и *n*-алоксистиролами, образуя циклобутаны (XXX). На скорость реакции сильное влияние оказывает полярность растворителя



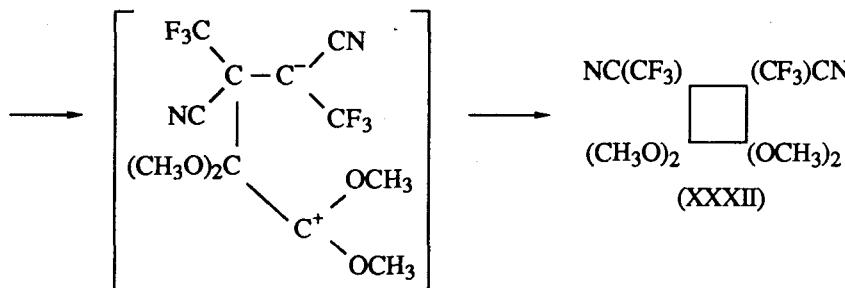
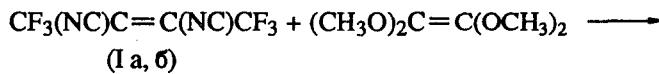
Реакция (I б) с вышеперечисленными олефинами в отсутствие растворителя является стереоселективной и дает исключительно циклобутановые диастереомеры (XXX а, б)



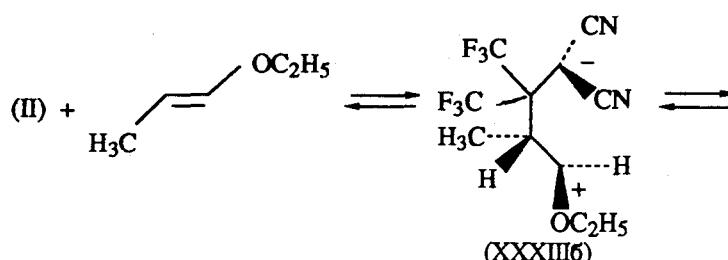
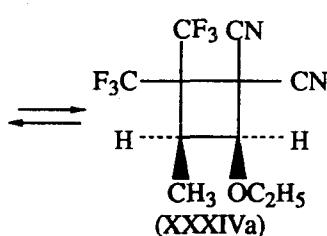
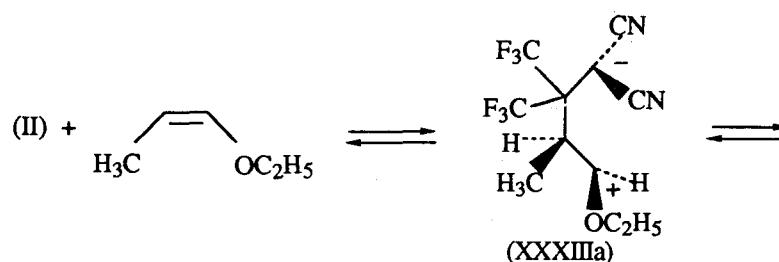
Соответствующие реакции *цис*-изомера (Iа) приводят к диастереомерам (XXXI а, б)

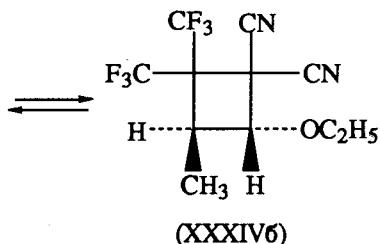


Изучено [2+2]-циклоприсоединение 1,2-дициано-1,2-бис(трифторметил) этиленов (I а, б) с тетраметоксистиленом и предложен цвиттер-ионный механизм образования аддуктов (XXXII) [37]

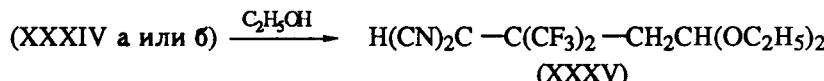


Закономерности и механизм [2+2]-циклоприсоединения 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этилена (II) и алкилвиниловых эфиров детально изучили Хьюзген и Брюкнер [38]. Найдено, что циклобутановые производные (XXXIV) образуются через 1,4-дипольный интермедиат, который был перехвачен путем его взаимодействия с этианолом или уксусной кислотой. При ЯМР-исследовании продуктов реакции не было зафиксировано региоизомеров (XXXIV). Принимая во внимание, что цианогруппы лучше стабилизируют отрицательный заряд, чем трифторметильные в 1,4-дипольном интермедиате (XXXIII), а также нестереоспецифичность реакций *цис*- и *транс*-1-этоксипропена с (II) предложен механизм [2+2]-циклоприсоединения.





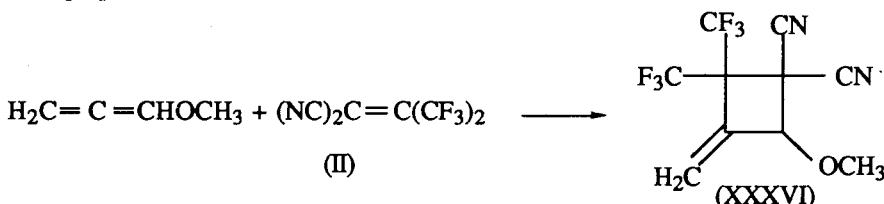
Реакция циклобутанов (XXXIV а, б) с этианолом (2 сут., 20°C) приводит к ацеталию (XXXV) [38, 39]



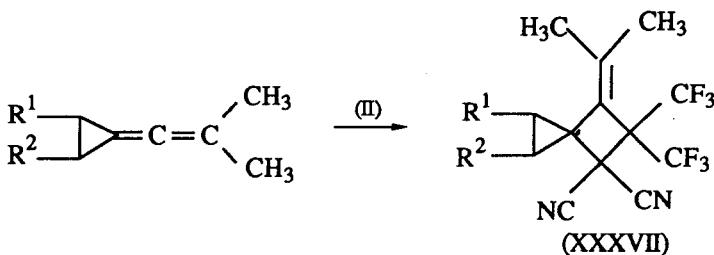
Этот результат является следствием равновесия (XXXIII) \rightleftharpoons (XXXIV). Аналогичный перехват 1,4-диполя происходит и при взаимодействии с уксусной кислотой.

Изучение кинетики реакции (II) с этилвиниловым эфиром показало сильное влияние полярности растворителя на скорость реакции [35]. Константы скорости увеличиваются при введении в α -положение этилвинилового эфира донорных заместителей, тогда как β -метильная группа приводит к обратному эффекту, вероятно, в связи с повышением роли стерических факторов.

Олефины, имеющие кумулированные диеновые системы, также легко вступают в реакцию [2+2]-циклоприсоединения. Например, 1-метокси-1,2-пропадиен взаимодействует с алкеном (II), приводя к аддукту (XXXVI) с экзоциклической двойной связью [35]



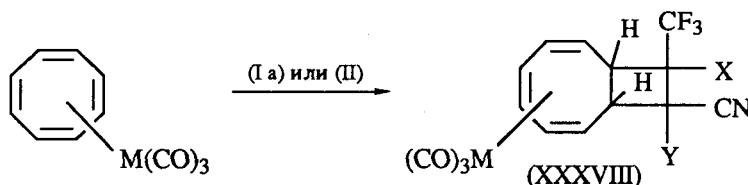
Аналогичные результаты получены для реакций 1-(2-метилпропилен)-2-фенилциклогептана и 7-(2-метилпропенилиден) бицикло [4, 1, 0] гептана с 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этиленом (II), причем в первом случае ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$) образуется изомерная смесь циклоаддуктов (XXXVII) [40]



Для реакций циклоприсоединения кумуленовых систем с дицианоэтиленом (II) предложен радикальный механизм [41]. В пользу этого механизма говорит факт сохранения циклопропанового кольца, указывающий на образование фенилциклогептенильного радикала, который раскрывает цикл труднее фенилциклогептенильного катиона.

Как и в случае реакции Дильса–Альдера, [2+2]-циклоприсоединение фторсодержащих дицианоэтиленов может происходить к ненасыщенным углеводородным лигандам в комплексах переходных металлов. Так, алкены (Iб) и (II) реагируют с

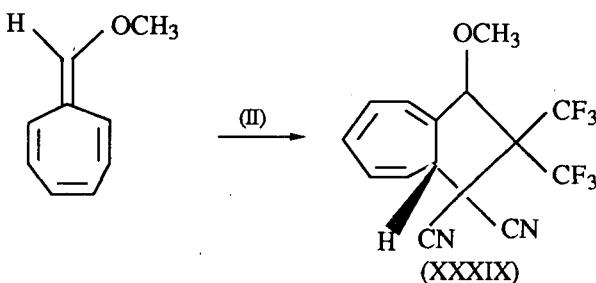
трикарбонилциклооктатетраеном рутения и железа, образуя аддукты состава 1:1, которым на основании данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{19}F приписана структура (XXXVIII) [41]



Сравнивая активность алkenов (Ia, б) и (II), (III) с активностью тетрацианоэтилена [42, 43] в реакциях, протекающих по цвиттер-ионному механизму, можно сделать вывод, что реакционная способность убывает в ряду (III) > (II) > (ТЦЭ) > (Ia, б). Более высокую реакционную способность (II) и (III) по сравнению с ТЦЭ и (Ia, б) Миддлтон объясняет [14] их большей поляризаемостью и большей склонностью к образованию полярных интермедиатов.

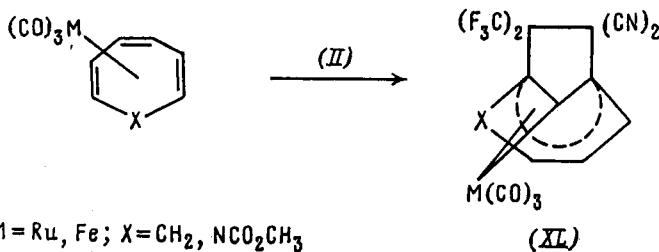
3. Прочие реакции циклоприсоединения перфторалкилзамещенных дицианоэтиленов

Известно, что гептафульвены с электронодонорными заместителями могут вступать с фторсодержащими дицианоэтиленами в реакции [8+2]-циклоприсоединения. Например, 8-метоксифульвен и 1,1-дициано-2,2-бис(трифторметил) этилен (II) дают циклоаддукт (XXXIX) [44].



Реакция региоспецифична и приводит к диастереомерной смеси гидроазуленов (XXXIX) [44].

Описаны также эказо-1,3-циклоаддукты (XL) алкена (II) и трикарбонил (η -циклогепта-2,4,6-триен-1-он) железа и трикарбонил (η -N-метоксикарбонил-1Н-азепин) железа или рутения [45]



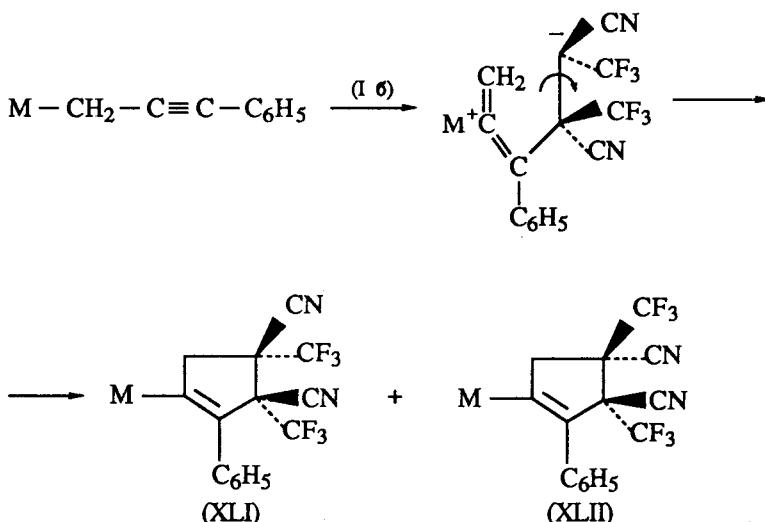
$M = \text{Ru, Fe}; X = \text{CH}_2, \text{NCO}_2\text{CH}_3$

(XL)

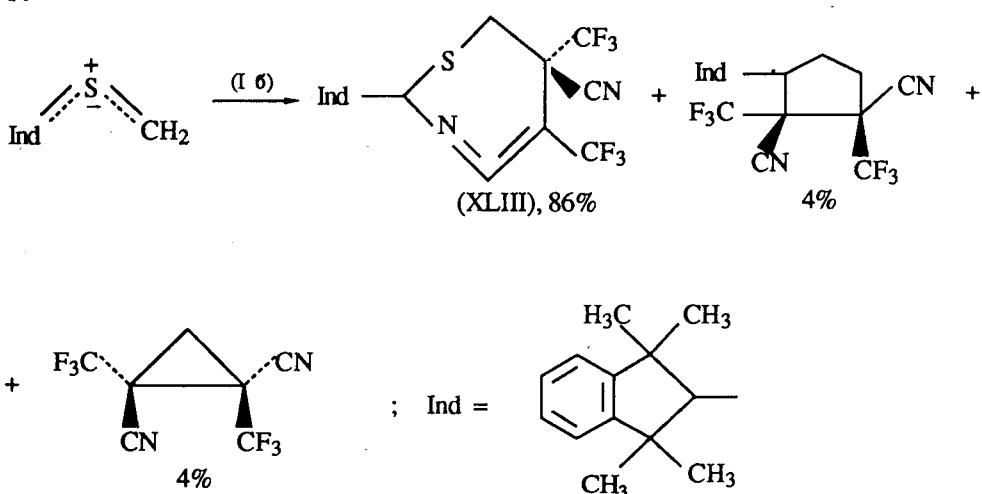
Для этой реакции предложен цвиттер-ионный механизм.

Другим примером реакции циклоприсоединения алkenов (I a, б) к ненасыщенным углеводородным лигандам комплексов переходных металлов является взаимодействие $\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5$ с (I б) в бензole при 20°C, которое с 75%-ной региоселективностью приводит к соединениям (XLI) и (XLII) [46]. Подобные реакции

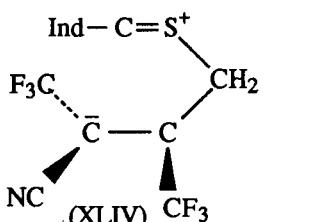
для цис-изомера (I а), по крайней мере частично, если не полностью, происходят через изомеризацию (Iа) в (I б), которая обеспечивает сопоставимую стереоселективность



[3+4]-Циклоприсоединение 1,1,3,3-тетраметилиндан-2-тион-S-метилида и 2,3-бис-(три-фторметил)фумаронитрила, приводящее к кетимину (XLIII) изучено Хьюзеном с сотрудниками [47]

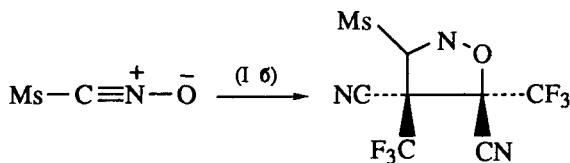


Вероятно, интермедиатом является цвиттер-ион (XLIV)



Подобные результаты получены для реакций циклоприсоединения (Iа) и других метилидов серы [48].

Механизм 1,3-диполярного циклоприсоединения окисей нитрилов к *транс*-изомеру алкена (Iб) изучен в работе [49].

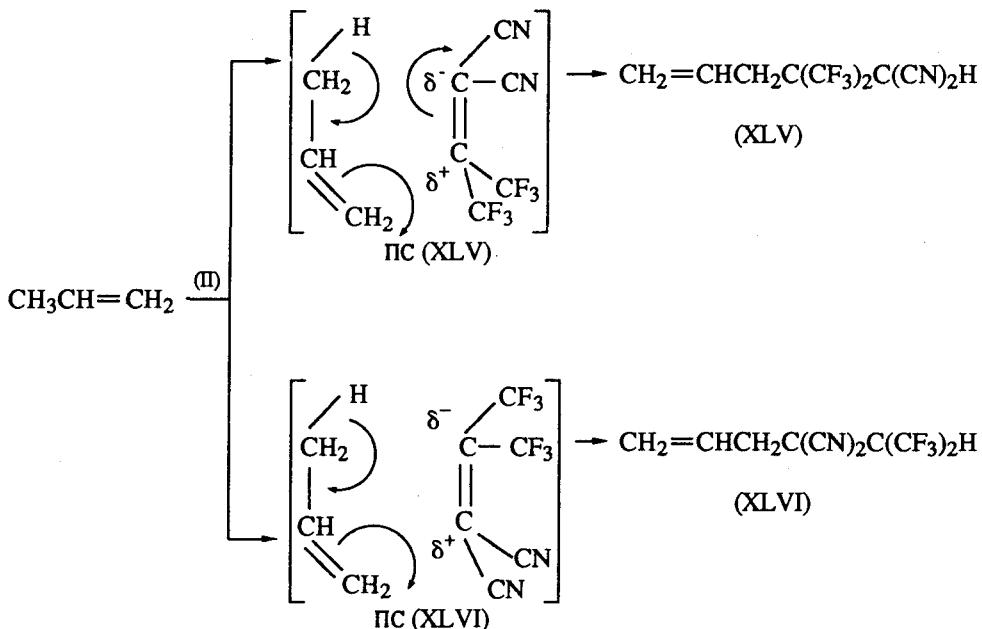


Эта реакция протекает стереоспецифично по синхронному механизму циклоприсоединения.

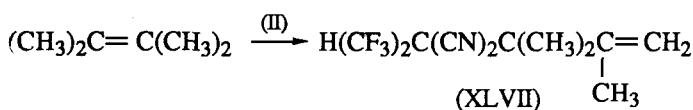
В заключение данного раздела следует упомянуть о попытках компьютерного прогнозирования пространственного строения продуктов шестизелектронного циклоприсоединения электронодефицитных алканов, включая и (Iб), к различным олефинам [50].

VI. РЕАКЦИИ ПЕРФТОРАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИЦИАНОЭТИЛЕНОВ С ОЛЕФИНАМИ ПРИ УЧАСТИИ АЛЛИЛЬНОГО ВОДОРОДА

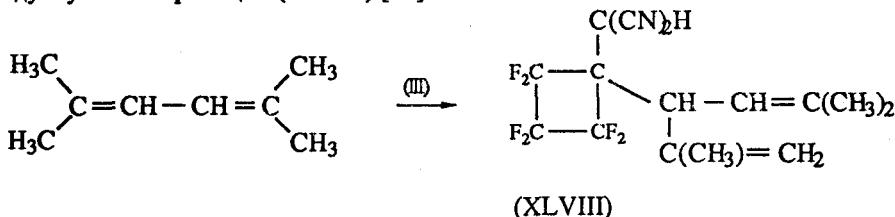
Неактивированные олефины, которые содержат аллильный атом водорода, вступают с алкенами (II) и (III) в еновые реакции. Например, 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этилен (II), взаимодействуя с пропиленом при 150°C, дает смесь изомерных аддуктов (XLVI) и (XLVII) [14]



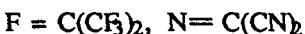
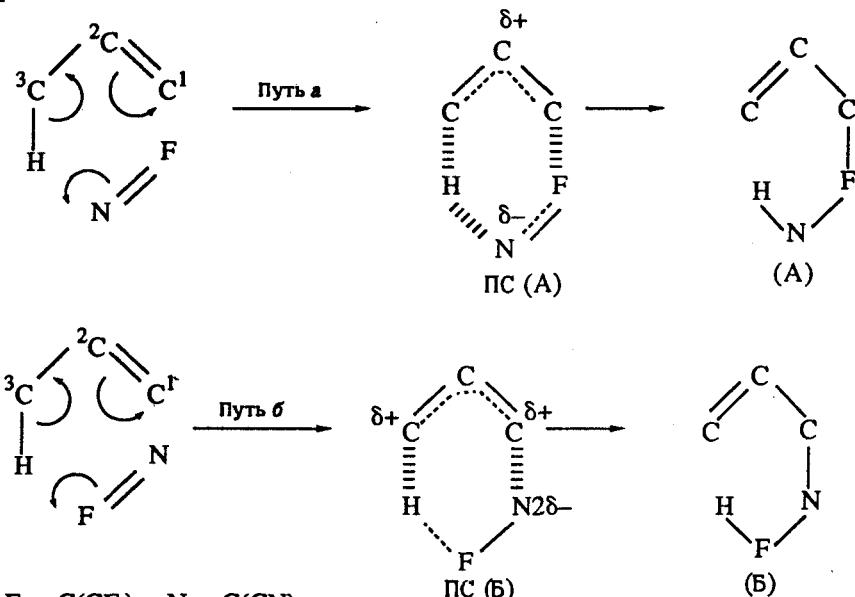
Продукт (XLV) образуется в большем количестве, что объясняется большей вероятностью реализации переходного состояния (ПС) (XLV) [14]. Образование изомера (XLVI) более выгодно. Этот вывод согласуется с тем, что пространственно затрудненный тетраметилэтилен при комнатной температуре дает единственный продукт (XLVII) [14].



Реакция алкена (II) с 1,1,4,4-тетраметилбутадиеном при 20°C также приводит к продукту еновой реакции (XLVIII) [14]



Детальное изучение взаимодействия 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этилена (II) с различными олефинами проведено в работе [51]. Приводя обозначения, используемые в оригинальной работе, механизм реакции можно представить следующим образом:



Обычные енофилы (малеиновый ангидрид, азодикарбоксиловый эфир, формальдегид и т.п.) являются карбофильными, т.е. новая C–C-связь более развита в переходном состоянии, чем $\text{X}-\text{H}$ ($\text{X} = \text{C}, \text{N}, \text{O}, \dots$) В случае алкена (II) распределение заряда в ПС определяется способностью цианогруппы стабилизировать отрицательный заряд. Взаимодействие F-части алкена (II) с C(1) приводит к цвиттер-иону, при одновременном переносе гидрид-иона, уменьшающем ионный характер ПС (А). В продукте реакции в этом случае появляется концевая $\text{CH}(\text{CN})$ -группа. При реализации ПС (Б) гидридный перенос и образование $(\text{CF}_3)_2\text{C}-\text{H}$ -связи предшествует образованию C–C-связи. Отрицательный заряд карбаниона, образующегося из алкена (II), лучше стабилизируется CN-группами, чем трифторметильными в ПС(А). Продукт реакции в этом случае будет содержать концевую $\text{H}(\text{CF}_3)_2\text{C}$ -группу.

Обе одностадийные реакции (a) и (b) происходят с обязательным сдвигом двойной связи. Распознавание концевой группы продуктов еновой реакции позволяют сделать вывод о реализации ПС(А) или ПС(Б) [51].

Результаты некоторых реакций алкена (II) с олефинами приведены в табл. 2.

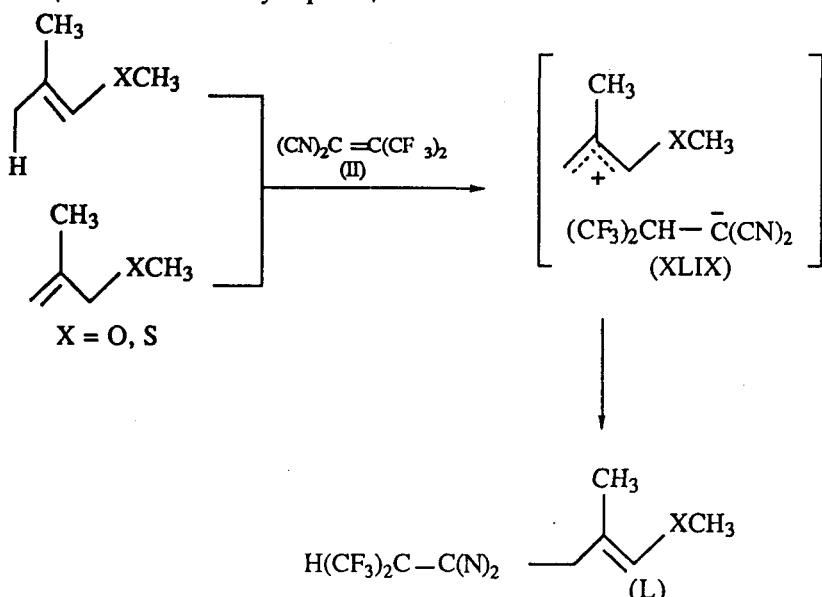
Введение изопропильной или фенильной групп в C(3)-положение способствует стабилизации квази-аллильного катиона ПС(Б). Путь б реализуется в этих случаях на 33 и 100% соответственно. Заместители при C(2) делают квази-карбокатион ПС(А) третичным и поэтому способствуют образованию продукта (A).

Таблица 2

Продукты еновых реакций 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этилене с олефинами при 20°C [51]

Олефин	Время реакции	Относительное количество продуктов, %	
		(А)	(Б)
	12 ч	93	7
	18 сут	67	33
	141 сут	0	100
	18 сут	100	0
	40 ч	61	39
	29 сут	100	0

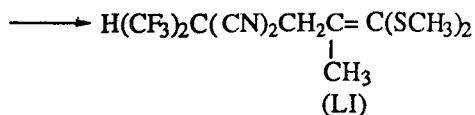
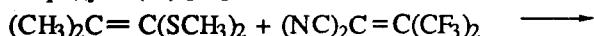
Результаты систематического исследования реакций изобутеновых или металлиловых эфиров и тиоэфиров с 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этиленом (II) при участии аллильного атома водорода представлены в работе [52]. В этих случаях ионная пара (XLIX), возникающая при гидридном переносе, является интермедиатом, лежащим на основном пути реакции



Лучшая стабилизация отрицательного заряда (XLIX) цианогруппами приводит к образованию аддуктов (L) с концевой $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$ -группой. Аналогично реагируют аллиловые эфиры и тиоэфиры.

В то время, как диметилацеталь диметилкетена подвергается только [2+2]-цикло-

присоединению с алкеном (II) [35], соответствующая медленная реакция дитиоацетала даёт продукт (LI) [52]



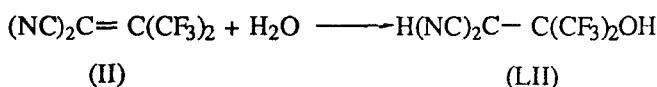
Из всего вышесказанного в этом разделе можно сделать вывод о том, что I, I-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этилен (II) и дицианометиленциклогексафторциклогексан (III) являются уникальными енофилами с выраженной способностью отрывать гидрид-ион от аллильного атома углерода. Алкен (II) единственный из известных представителей ряда этиленов, реагирующий с неактивированными олефинами при комнатной температуре без катализаторов.

VII. РЕАКЦИИ ПЕРФТОРАЛКИЛЗАМЕЩЕНЫХ ДИЦИАНОЭТИЛЕНОВ С НУКЛЕОФИЛАМИ

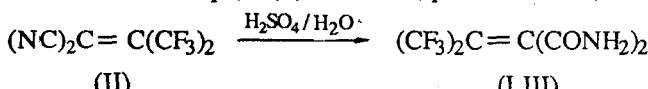
Благодаря своей электрофильной природе фторсодержащие дицианоэтилены легко вступают в реакции с нуклеофилами.

1. Взаимодействие с водой и спиртами

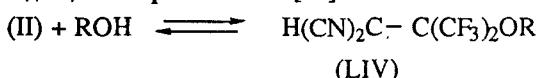
1,1-Дициано-2,2-бис-(трифторметил)этилен (II) легко присоединяет воду без катализаторов, образуя 2,2-дициано-1,1-бис-(трифторметил)этилен (LI) [14]



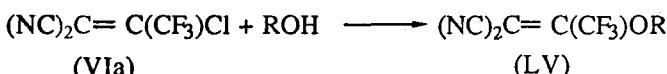
В сильнокислой среде (II) может гидролизоваться до диамида (LIII) [14]



Реакция присоединения спиртов к алкену (II) является обратимой и приводит к нестабильным аддуктам (LIV), которые разлагаются до исходных реагентов даже при перегонке в вакууме. Положение равновесия зависит от объема углеводородного радикала спирта. Равновесие в реакции метанола или этанола с (II) сдвинуто вправо. В случае *трем-бутилового* спирта наблюдается обратная картина. Изопропанол и алкен (II) дают примерно равные количества продукта (LVI) и исходных реагентов, находящихся в равновесии [14]



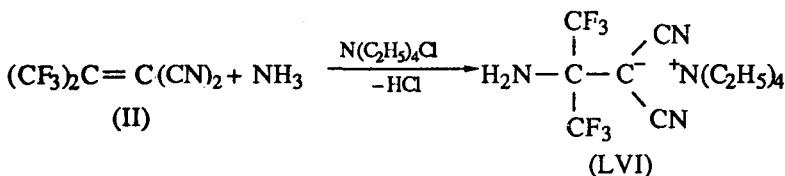
Реакция 1,1-дициано-2-хлор-2-(трифторметил)этилена (VI a) со спиртами необратима и приводит, вероятно, по механизму присоединения-отщепления, к 1,1-дициано-2-(алкокси)-2-(трифторметил)этиленам (LV) [18]



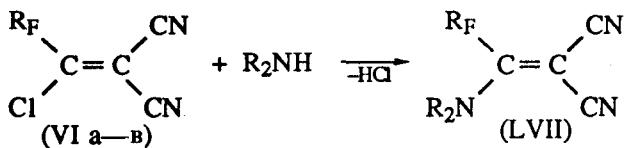
R = CH₃, C₂H₅

2. Взаимодействие с азотсодержащими цуклеофилами

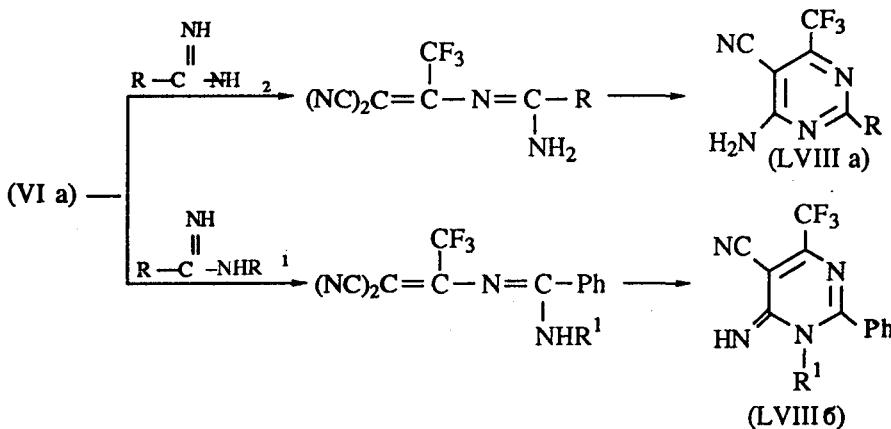
Алкен (II) присоединяет аммиак по двойной связи, образуя амфотерный амин, который был выделен в виде тетраэтиламмониевой соли (LVI) [14]



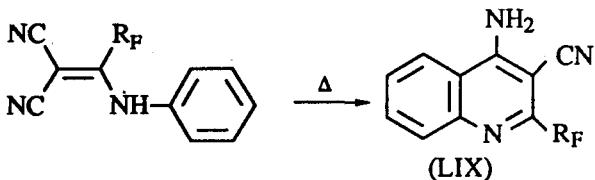
1,1-Дициано-2-хлор-2-(перфторалкил)этилены (VI а-в) реагируют с первичными и вторичными алифатическими, первичными ароматическими аминами и амидинами с образованием продуктов N-винилирования (LVII) [18, 19].



Образующиеся N-винильные производные в ряде случаев претерпевают дальнейшие внутримолекулярные циклизации с участием цианогруппы. Так, продукты N-винилирования амидинов циклизуются в 4-трифторметил-5-цианопиримидины (LVIII a, б) [53].

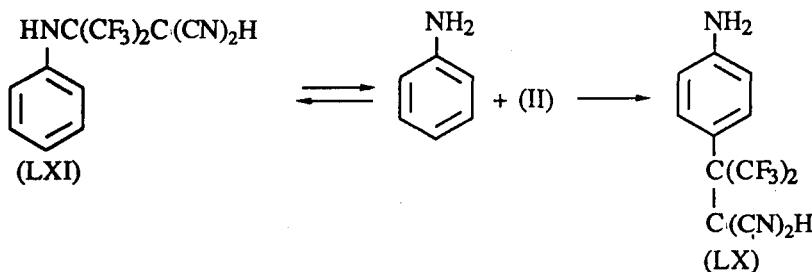


При нагревании N-винильные производные ацилина превращаются в 4-амино-3-циано-2-(перфторалкил)хинолины (LIX) [19].

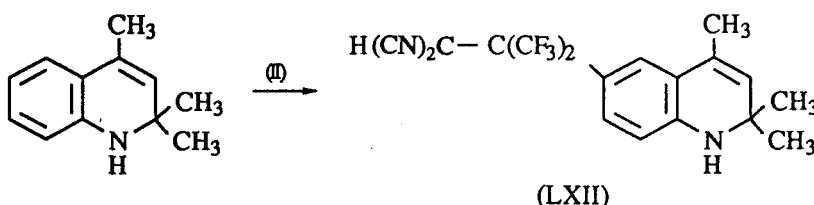


В отличие от дицианоэтиленов, содержащих винильные атомы галогенов, 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этилен (II) при взаимодействии с анилином дает продукт C(4)-алкилирования (LX). [11, 14, 25]. Недавно показано, что взаимодействие реагентов представляет собой сложный процесс. Первоначально образуется нестабильный продукт N-алкилирования (LXI), который в условиях реакции (20°C, фреон-113) находится в равновесии с исходными анилином и алкеном. Конкурирующая

медленная необратимая реакция приводит к *П*-замещенному производному анилина (LX) [25]



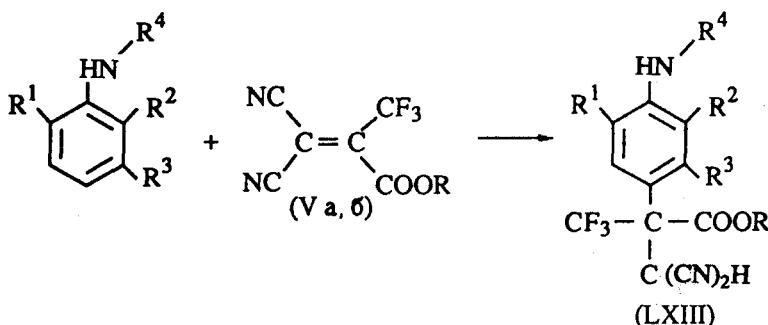
Присутствие метильного заместителя в орто-положении к аминогруппе *o*-толуидина создает стерические препятствия образованию продукта N-алкилирования, сдвигая равновесие в системе «продукт N-алкилирования – ариламин + (II)» вправо. Увеличение концентраций исходных реагентов повышает общую скорость образования продукта C(4)-алкилирования. Тот же эффект способствует энергичному C(4)-алкилированию N-алкиланилинов алкеном (II). Реакция алкена (II) с 2,2,4-триметил-1,2-дигидроизохинолином, являющимся представителем ряда вторичных ариламинов, также приводит к продукту алкилирования в пара-положение к аминофункции (LXII) [25]



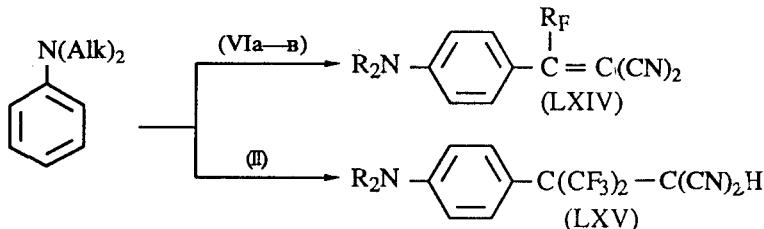
Дифениламин, несмотря на значительные пространственные препятствия N-алкилированию, замещается значительно медленнее, что связано с пониженной, по сравнению с N-алкиланилином, нуклеофильностью бензольных ядер. Пара-замещенные анилины не образуют с алкеном (II) стабильных продуктов [25].

Рассмотренные закономерности реакций анилинов с алкеном (II) во многом соответствуют результатам изучения трициановинилирования анилина тетрацианоэтиленом [54–56].

Также систематически изучены реакции первичных и вторичных ариламинов с эфирами 3,3-дициано-2-(трифторметил)акриловой кислоты (V a, б). При этом отмечено, что круг анилинов, однозначно подвергающихся C(4)-алкилированию алкенами (V a, б), заметно сужается по сравнению с алкеном (II). Положительные результаты получены в случаях 2,6-диметил- и 2,5-диметоксианилинов, а также дифениламина. При этом выделены соответствующие производные 4-[2,2-дициано-1-алоксикарбонил-1-(трифторметил)этил]анилина (LXIII) [17]

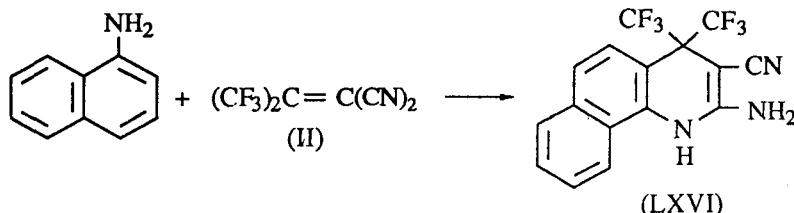


N,N-Диалкиланилины в мягких условиях C(4)-алкилируются в алкенами (VI a–b) и (II) с образованием продуктов (LXIV) и (LXV) [16, 18, 25, 57]

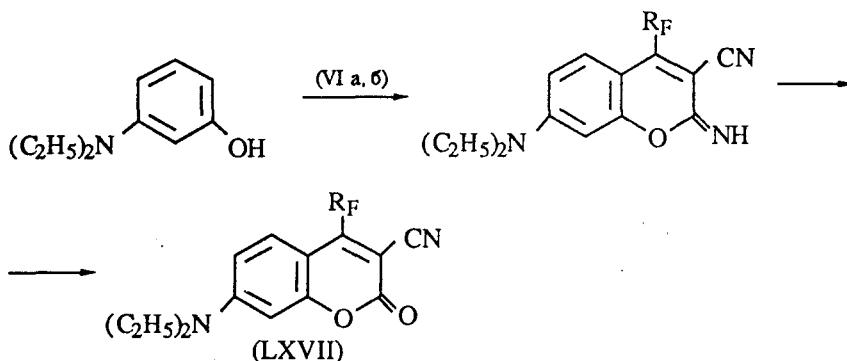


В случае эфиров 3,3-дициано-2-(трифторметил) акриловой кислоты (V a, б) C(4)-алкилирование N, N-диметиланилина удалось осуществить в растворах уксусной кислоты [17].

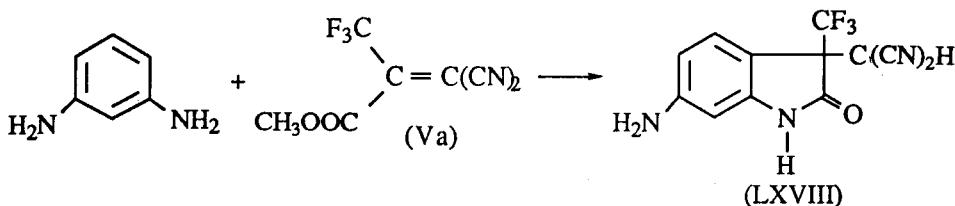
Особенно интересны те случаи, когда C-алкилирование ароматического ядра сопровождается гетероциклизацией с участием циано- или другой функциональной группы элеクトрофильного алкена. При этом образуются устойчивые гетероциклические соединения, модифицированные перфторалкильными группами. Так, например, региоспецифичное C(2)-алкилирование 1-аминонафтилина алкеном (II) сопровождается внутримолекулярной циклизацией с участием циано- и аминогрупп, приводящей к производному бензохинолина (LXVI) [25, 58]



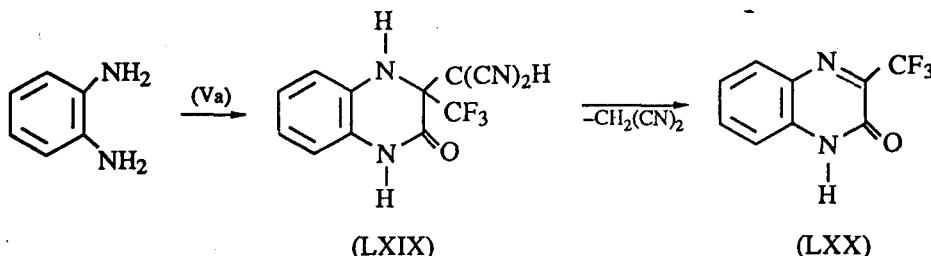
В синтезе перфторалкилзамещенных производных кумарина (LXVII) использована циклизация с участием гидроксильной группы нуклофила и цианогруппы 1,1-дициано-2-хлор-2-(перфторалкил) этиленов (VI a, б) [57]



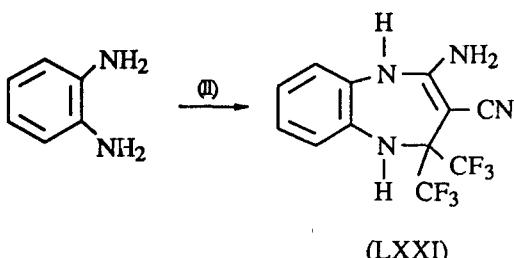
При взаимодействии производного акриловой кислоты (Va) и *m*-фенилендиамина C-алкилирование сопровождается образованием лактама (LXVIII) [17]



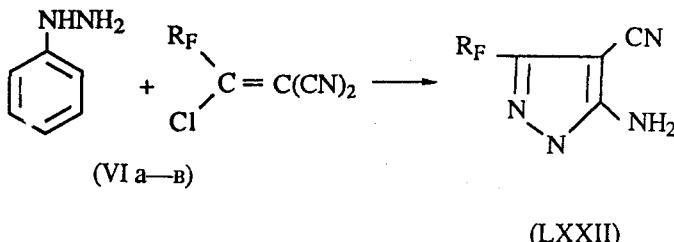
В случае *o*-фенилендиамина лактамизацию предшествует N-алкилирование. В результате образуется дигидрохиноксалинон (LXIX), который спонтанно трансформируется в хиноксалинон (LXX) [17]



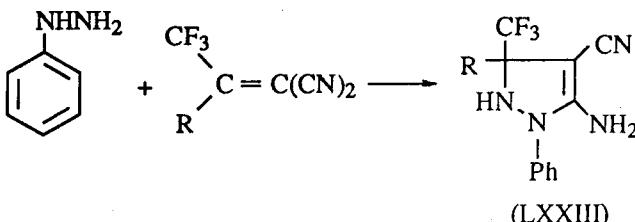
Реакция *o*-фенилендиамина с 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этиленом (II) заканчивается образованием дигидро-1,5-бензодиазепина (LXXI) [17, 59]



Фенилгидразин реагирует с дицианоэтиленами (VI a—b) с образованием производных пиразола (LXXII) [18, 19]



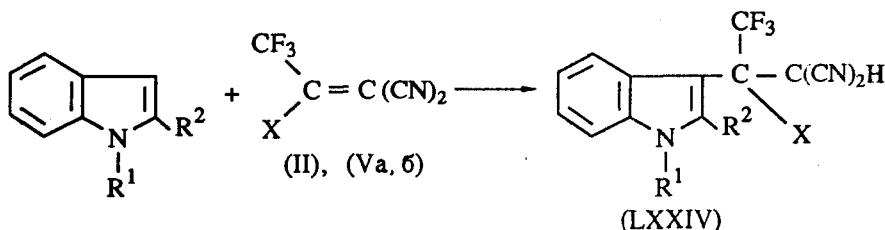
Подобная реакция 1,1-дициано-2-(трифторметил)этилена (II) и (V a) приводит к производным пиразолина (LXXIII) [17, 25, 60]



R = CF₃ (II); COOMe (Va)

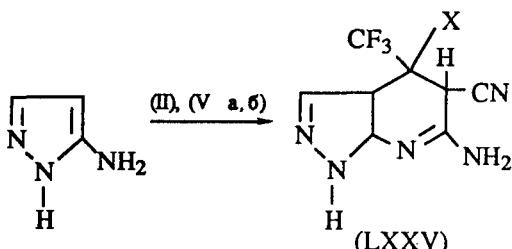
Сведения о реакциях С-алкилирования азотсодержащих гетероароматических соединений перфторалкилзамещенными дицианоэтилами весьма ограничены. Вместе с тем, известно, что индол, 2-метилиндол, а также N-метил-2-фенилиндол в мягких условиях взаимодействуют с 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этиленом (II) и эфирами 3,3-дициано-2-(трифторметил)акриловой кислоты (V a, b) с образованием

продуктов С(3)-замещения индольного ядра (LXXIV) [61]



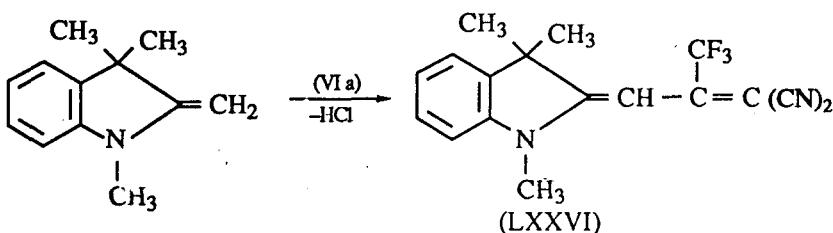
X = CF₃, COOCH₃, COOC₂H₅

С-Алкилирование 3-аминопиразола сопровождается гетероциклизацией, приводящей к производным дигидропиразолопиридина (LXXV) [17, 25].



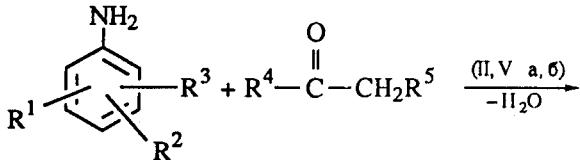
X = CF₃, COOCH₃, COOC₂H₅

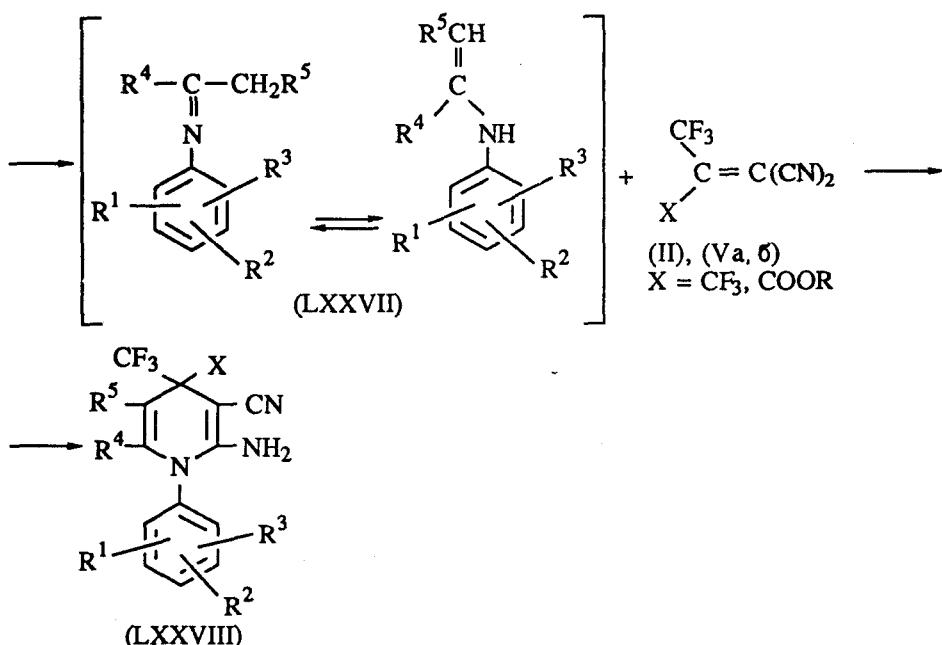
Примером взаимодействия перфторалкилзамещенных дицианоэтиленов с енаминами является С-алкинирование 1,3,3-триметил-2-метилениндолина с 1,1-дициано-2-хлор-2-(трифторметил)этиленом (VIa), в результате которого образуется интенсивно окрашенное соединение (LXXVI) [18]



Существует также указание на то, что некоторые ациклические енамины могут реагировать с 1,1-дициано-2-(трифторметил)этиленами (II), (V a, б) с образованием производных дигидробензола [62]. В этом случае продукт β-С-алкилирования стабилизируется путем циклизации с участием нитрильной группы и β'-CH-фрагмента енамина.

Нестандартным примером использования соединений, находящихся в состоянии имин-енаминного равновесия, является трехкомпонентная реакция анилинов, кетонов и 1,1-дициано-2-(трифторметил)этиленов (II), (V a, б), приводящая к производным N-фенил-1,4-дигидропиридина (LXXVII) [62]

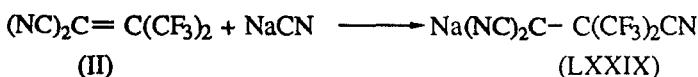




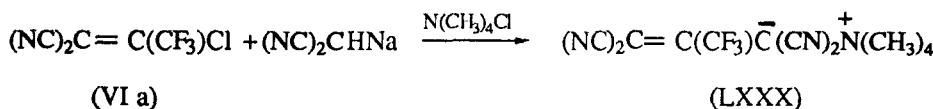
Ключевой стадией процесса является образование оснований Шиффа (LXXVII), которые подвергаются β -С-алкилированию в их енаминной форме с последующей внутримолекулярной циклизацией. Подобная гетероциклизация осуществляется также при взаимодействии алканов (II), (V a, б) с анилами, полученными из альдегидов [62].

3. Взаимодействие с солями СН-кислот

1,1-Дициано-2,2-бис-(трифторметил)этилен (II) реагирует с цианистым натрием в ацетонитриле, образуя аддукт (LXXIX), который является стабильным при температурах ниже 300°C [14]



Известна реакция алкена (VIa) с натриевой солью малононитрила. В этом случае в присутствии хлорида тетраметиламмония образуется тетраметиламмониевая соль (LXXX) [16]

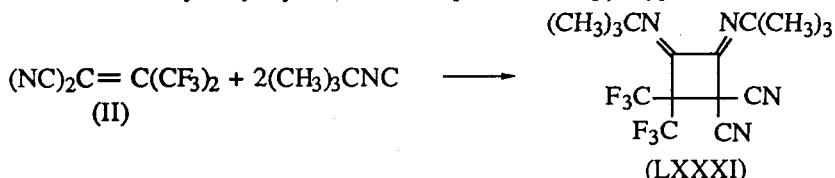


VIII. ПРОЧИЕ РЕАКЦИИ ПЕРФТОРАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИЦИАНОЭТИЛЕНОВ

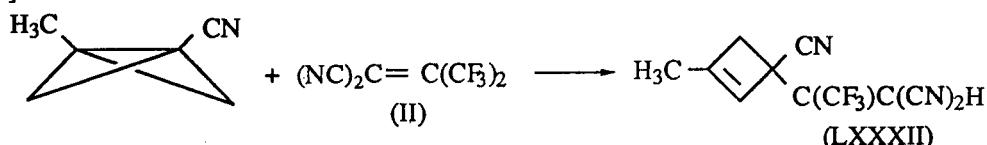
В данный раздел вошли некоторые сведения о химических превращениях фторсодержащих дицианоэтиленов, которые не получили систематического освещения в литературе либо относятся к специальным разделам элементоорганической химии, но представляются достаточно важными для создания более полной картины химических свойств обсуждаемых алканов.

К первому типу таких реакций относится взаимодействие 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этилена (II) с *тремт*-бутилизоцианидом при 0°C. Образующемуся

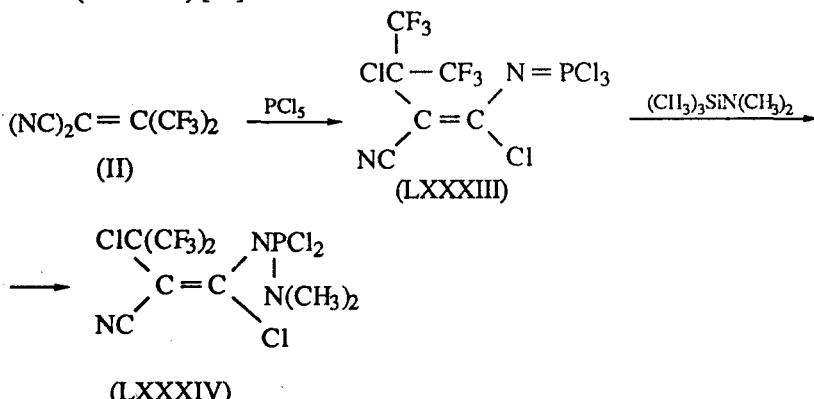
кристаллическому аддукту состава 1:2 приписана структура (LXXXI) [14]



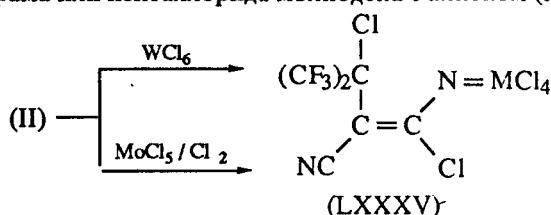
Реакция (II) с производными бицикло[1, 1, 0]бутаном является примером электрофильного присоединения, приводящего к производным циклобутана (LXXXII) [63]



Взаимодействие алкена (II) с пятихлористым фосфором приводит к (фосфоранилиденамино)этилену (LXXXIII), обработка которого $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$ дает соединение (LXXXIV) [64]

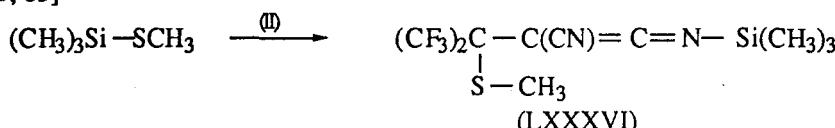


Ациклические нитрены (LXXXV) можно получить реакцией гексахлорида вольфрама или пентахлорида молибдена с алкеном (II) [65]



$\text{M} = \text{W, Mo}$

Олефины (II) в мягких условиях вступают в реакции внедрения по связям $\text{Si}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{As}$, $\text{B}-\text{S}$, $\text{B}-\text{N}$, образуя кетениминопроизводные, например соединение (LXXXVI) [15, 65]



Достаточно широко изучены реакции алкенов (I а, б) и (II) с комплексами переходных металлов. Этому вопросу посвящены, например, работы [66–70].

IX. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРФТОРАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИЦИАНОЭТИЛЕНОВ И ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИХ СОЕДИНЕНИЙ

1,2-Дициано-1,2-бис-(трифторметил)этилены (I а,б) запатентованы как стабилизирующие добавки к хлорированным углеводородам [71].

Электронно-акцепторные свойства фторсодержащих дицианоэтиленов использовались при изучении реакций фотодимеризации 1, 4, 4а, 5, 8, 8а-гексагидро-1,4,5,8-эндо, эндо-диметанонафталена [72].

Полимеры сопряженных триенов, модифицированные с помощью реакции Дильса-Альдера алкенами (I а,б) [28], приобретают высокую устойчивость к различным воздействиям, а также улучшенные электроизоляционные свойства.

Дициано-S-диаминометиленсульфидены, полученные из окиси 1,1-дициано-2,2-бис-(трифторметил)этилена и производных тиомочевины, предложены для отбелки бумаги [12].

Взаимодействием алкена (II) с анилином получен 4-[2,2-дициано-1,1-бис-(трифторметил)этил]анилин (LX), из которого после diazотирования и сочетания с β -нафтоловом синтезирован оранжевый краситель для шерсти [11]. Соединения (LXIV) и (LXXIV), обладающие интенсивной окраской, также могут использоваться в качестве красителей [18].

Целенаправленный синтез производных 2,2-дицианонорборненов (XIX) на основе алkenов (II) и (VI а-г) и изучение их биологической активности проведены фирмой «Дюпон» [16]. Оказалось, что соединения этого ряда являются исключительно токсичными ($LD_{50} < 4$ мг/кг), а 2,2-дициано-3,3-бис-(трифторметил)норборнен имеет абсолютную летальную дозу при оральном введении для крыс порядка 1,5 мг/кг, таким образом, превосходя по своей токсичности цианистый натрий. Вместе с тем синтезированные на основе трифторметилзамещенных дицианоэтиленов гетероциклические соединения представляют очевидный интерес с точки зрения поиска новых биологически активных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Танака К. // Соединения фтора / Под ред. Н. Исиакава. М.: Мир, 1990. С. 265.
2. Зейфман Ю.В., Тер-Габриэлян Е.Г., Гамбариан Н.П. и др. // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 431.
3. Krespan C.G., Middleton W.J. // Fluor. Chem. Rev. 1967. V. 1. P. 145.
4. Салоутин В.И., Пашкевич К.И., Постовский И.Я. // Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 1287.
5. Фокин А.В., Коломиец А.Ф., Васильев Н.В. // Там же. 1984. Т. 53. С. 398.
6. Fatiadi A.J. // Synthesis. 1986. N 4. P. 249.
7. Freeman F. // Chem. Rev. 1980. V. 80. P. 329.
8. Пат. 3133115 США // РЖХим. 1965. 18II45П.
9. Cairns T.L., Carloni R.A., Coffman D.D. et al. // J. Amer Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 2755.
10. Пат. 3238228 США // РЖХим. 1967, 14Н1100П.
11. Пат. 3162674 США // РЖХим. 1965, 21Н109П.
12. Пат. 3185700 США // РЖХим. 1966, 21Н114П.
13. Пат. 3194819 США // РЖХим. 1966, 17Н94П.
14. Middleton W.J. // J. Org. Chem. 1965. V. 30. P. 1402.
15. Abel E.M., Crow J.P., Wingfield J.N. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. N 7. P. 787.
16. Middleton W.J., Bingham E.M. // J. Fluorine Chem. 1982. V. 20. P. 397.
17. Tyutin V.Yu., Chkanikov N.D., Kolomietz A.F. et al. // Ibid. 1991. V. 54. P. 272.
18. Крохтак В.И., Ильченко А.Я. // Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. С. 1694.
19. Крохтак В.И., Ильченко А.Я., Ягупольский Л.М. // Там же. 1981. Т. 17. С. 268.
20. Carpenter W.R., Palenik G.J. // J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 1219.
21. Дяткин Б.Л., Стерлин С.Р., Журавкова Л.Г. и др. // Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. С. 1786.
22. Поленов Е.А., Стерлин С.Р. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 704.

23. Шапиро Б.И., Афанасьев Ю.Н., Поленов Е.А. и др. // Химия и химическая технология. М., 1972. С. 106.
24. Houk K.N., Munchausen L.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 937.
25. Komarov K.V., Chkanikov N.D., Galakhov M.V. et al. // J. Fluorine Chem. 1990. V. 47. P. 59.
26. Drexler J., Lindermayer R., Hassan M.A. et al. // Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 2555.
27. Drexler J., Lindermayer R., Hassan M.A. et al. // Ibid. 1985. V. 26. P. 2559.
28. Пат. 3278641 США // С.А. 1967, 29388f.
29. Bell V.L. // J. Polymer Sci. 1964. PA V. 2. P. 5305.
30. Middleton W.J., Heckert R.E., Little E.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 2783.
31. Blomquist A.T., Meinwald Y.C. // Ibid. 1959. V. 81. P. 667.
32. Williams J.P., Wojcicki A. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 3116.
33. Brucker R., Huisgen R. // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. P. 7133.
34. Bruckner R., Huisgen R., Schmid J. // Ibid. 1990. V. 31. P. 7129.
35. Bruckner R., Huisgen R. // Ibid. 1990. V. 31. P. 2557.
36. Proskow S., Simmons H.E., Cairns T.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 2341.
37. Hoffman R.W., Bressel U., Gehlhans J. et al. // Chem. Ber. 1974. B. 104. S. 873.
38. Huisgen R., Bruckner R. // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. P. 2553.
39. Bruckner R., Huisgen R. // Ibid. 1990. V. 31. P. 2561.
40. Gompper R., Lach D. // Ibid. 1973. V. 29. P. 2687.
41. Green M., Wood D.C. // J. Chem. Soc. A. 1969. N 7. P. 1172.
42. Graf H., Huisgen R. // J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 2594.
43. Huisgen R., Steiner G. // Tetrahedron Lett. 1974. N 39. P. 3763.
44. Baumler A., Daub J., Pickl W. et al. // Chem. Ber. 1985. B. 118. S. 1857.
45. Green M., Heathcock S.M., Turney T.W. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. N 2. P. 204.
46. Williams J.P., Wojcicki A. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 2506.
47. Huisgen R., Langhals E., Noth H. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 1412.
48. Huisgen R., Langhals E., Oshima T. // Heterocycles. 1989. V. 29. P. 2075.
49. Chang Y.M., Sims J., Houk K.N. // Tetrahedron Lett. 1975. N 50. P. 4445.
50. Burnier J.S., Jorgensen W.L. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 3923.
51. Huisgen R., Bruckner R. // Ibid. 1991. V. 56. P. 1679.
52. Bruckner R., Huisgen R. // Ibid. 1991. V. 56. P. 1677.
53. Ильченко А.Я., Крохмак В.И., Ягупольский Л.М. // Химия гетероцикл. соединений. 1981. С. 1680.
54. Gompper D.D.R. // Angew. Chem. Int. Ed. 1963. V. 3. P. 560.
55. Farrell P.G., Ngo P.N. // J. Chem. Soc. Perkin Trans II. 1973. P. 974.
56. McKusick B.C., Heckert R.E., Cairns T.L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 2806.
57. Ильченко А.Я., Ковальчук Р.Е., Крохмак В.И. и др. // Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 2630.
58. Комаров К.В., Чкаников Н.Д., Середа С.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 1917.
59. Комаров К.В., Чкаников Н.Д., Середа С.В. и др. // Там же. 1988. С. 1920.
60. Комаров К.В., Чкаников Н.Д., Середа С.В. и др. // Там же. 1988. С. 2417.
61. Чкаников Н.Д., Комаров К.В., Тютин В.Ю. и др. // Там же. 1991. С. 1193.
62. Tyutin V.Yu., Chkanikov N.D., Kolomietz A.F. et al. // J. Fluorine Chem. 1991. V. 54. P. 272.
63. Blanchard E.P., Cairncross A. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 487.
64. Roesky H.W., Penio H., Keller K. et al. // Chem. Ber. 1986. B. 119. S. 3150.
65. Abel E.W., Crown J.P., Wingfield J.N. // Chem. Commun. 1969. P. 967.
66. Cooke M., Green M. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 651.
67. Blackmore T., Bruce M.J., Stone F.G.A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 106.
68. Clarke B., Green M., Osborn R.B.L. et al. // J. Chem. Soc. A. 1986. P. 167.
69. Mukhedkar V.A., Mukhedkar A.J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. P. 2801.
70. Christofides A. // J. Organometal. Chem. 1983. V. 253. P. 355.
71. Пат. 3277193 США // С.А. 1966, 20005e.
72. Jones II.G., Becken W.G., Ching Sh-II. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 1269.

CHEMISTRY OF PERFLUOROALKYLSUBSTITUTED DICYANOETHYLENES

Fokin A.V., Tyutin V.Yu., Chkanikov N.D.

The principal data on obtaining and reactions of perfluoroalkylsubstituted dicyanoethylenes are reviewed. The basic applications of these compounds in organic synthesis are shown. The examples of application perfluoroalkylsubstituted dicyanoethylenes and their derivatives in practice are given.

The bibliography includes 72 references.