

УДК 541.128:542.953:547.484.23'261:547.315.3

ПОЛИФТОРКЕТОНЫ В РЕАКЦИЯХ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© 1992 г.

Голубев А.С., Коломиец А.Ф., Фокин А.В.

Обобщены литературные данные о реакциях полифторкетонов с алкенами, алкинами, 1,2- и 1,3-диенами и некоторыми другими непредельными соединениями. Проведено сравнение поведения полифторкетонов и диэтилоксомалоната. Обсуждены особенности дисофильных, енофильных и 1,2-диполярнофильных свойств полифторкетонов.

Библиография – 156 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1422
II. Реакции [2 + 4]-циклоприсоединения	1423
III. Ен-реакции	1430
IV. Реакции [2 + 2]-присоединения	1443

I. ВВЕДЕНИЕ

Полифторкетоны наряду с фторолефинами относятся к наиболее изученным фторорганическим непредельным соединениям. С появлением и накоплением атомов фтора в α -положении к карбонильной группе кетона электрофильность соединения возрастает. Предельными свойствами обладают перфторкетоны и их производные, в которых один из α -атомов фтора замещен на электроноакцепторную группу: алкоксикарбонильную, нитро-, сульфо-, фторсульфогруппу. Это одни из наиболее сильных электрофилов, обладающих чрезвычайным сродством к различным нуклеофильным агентам и π -системам атомов с донорными свойствами. Таким образом, для полифторкетонов в зависимости от их строения присуще многообразие свойств: от типичных для алифатических кетонов [1–3], до качественно новых, «аномальных» с точки зрения классической органической химии.

Особенности химии перфторкетонов и их производных обусловлены не только их крайней электрофильностью, но и способностью перфторалкильных, особенно трифторметильных групп, стабилизировать смежные σ -связи. Это определяет образование в их реакциях стабильных полукеталей, полуаминалей, альдолей, термодинамически стабильных енолов, α -фторзамещенных алколюлей, оксетенов, других малых циклов. Высокая электрофильность и стабилизирующие эффекты полифторалкильных групп – это основные черты поведения полифторкетонов в реакциях с алкенами, алкинами, 1,2- и 1,3-диенами и множеством других непредельных соединений, что является предметом рассмотрения данной статьи.

Обширные сведения о реакциях полифторкетонов с непредельными соединениями к настоящему времени не обобщены и критически не рассмотрены. Незначительная часть публикаций по этим вопросам обсуждена в ранних обзорах [4, 5], в монографии [6] и в более позднем обзоре [7]. Авторами обстоятельного обзора [8] суммированы сведения о реакциях гексафторацетона с непредельными элементоорганическими и металлоорганическими соединениями.

В настоящей работе проведено сравнение поведения высокоэлектрофильных полифторкетонов в реакциях с этиленами, циклоалкенами, алкинами, 1,3-диенами, куму-

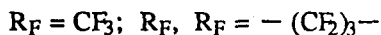
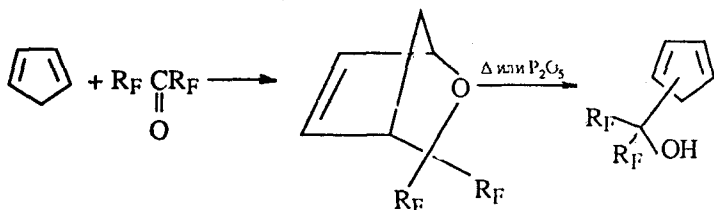
ленами и рядом других непредельных соединений. Рассмотрены реакции указанных непредельных соединений с перфторциклобутаном, нитропентафторацетоном, гексафторацетоном (ГФА), метилтрифторпируватом (МТФП), хлорпентафтор- и 1,3-дихлортетрафторацетоном. Для сравнения приведены основные сведения о диенофильных, енофильных и 1,2-диполярных свойствах диэтилоксомалоната (ДЭОМ) – активированного карбонильного соединения с близкими к полифторкетонам свойствами.

При анализе этих материалов предпринята попытка оценить влияние строения полифторкетона на его способность вступать в реакцию Дильса – Альдера, ен-реакцию и [2 + 2]-циклоприсоединение, а при сравнительном рассмотрении свойств гексафторацетона, метилтрифторпирувата и диэтилоксомалоната – характер влияния CF_3 -группы на указанные превращения.

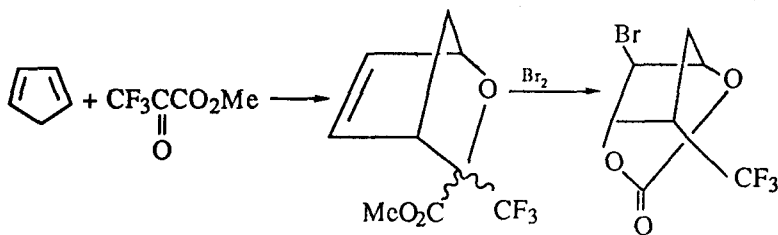
II. РЕАКЦИИ [2 + 4]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Среди большого числа изученных гетеродиенофилов [9], в том числе и активированных карбонильных соединений, полифторкетоны выделяются особо высокой активностью в реакциях Дильса–Альдера. В отсутствие катализатора в мягких условиях полифторкетоны образуют с 1,3-диенами донорного типа [2 + 4]-циклоаддукты (табл. 1), такую же высокую активность они проявляют и в реакциях с некоторыми 1,3-гетеродиенами.

С цикlopentadiеном перфторциклобутанон [10] и ГФА [12, 13] взаимодействуют уже при смешении на холоду. Образующийся из перфторциклобутанона 2-оксабициклогепт-5-ен достаточно стабилен и выделен в чистом виде перегонкой при пониженном давлении. Однако при фракционировании в обычных условиях происходит его трансформация в легко полимеризующийся 2-(α -оксиперфторциклобутил)циклопентадиен. Аналогичный циклоаддукт, образующийся из ГФА, при нагревании выше 20°C , подвержен ретрораспаду. В присутствии P_2O_5 он превращается в смесь региоизомерных α -оксигексафторизопропилциклопентадиенов [13].



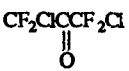
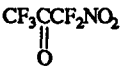
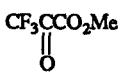


Метилтрифторпируват вступает в реакцию с цикlopentadiеном так же легко, как и ГФА, образуя смесь (2,5:1) *эндо*- и *экзо*-изомеров 2-оксабициклогепт-5-ена [21]. При нагревании циклоаддукт разлагается на исходные вещества, а его бромирование приводит в основном к бромлактону.



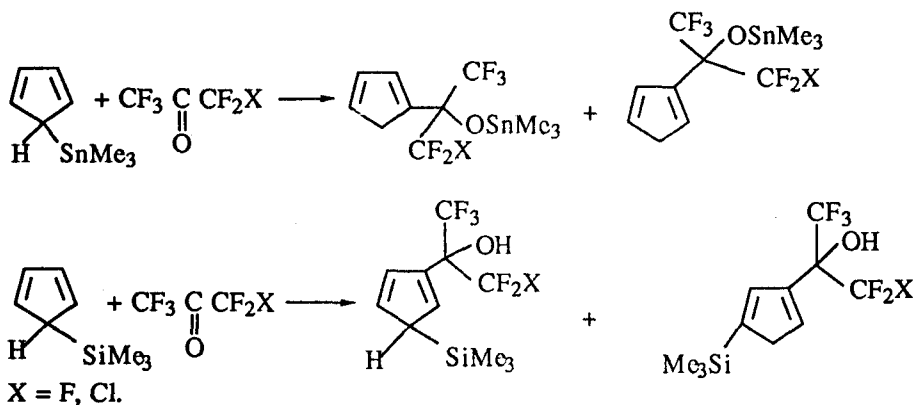
С цикlopentadiенилтриметоловом и -сианом ГФА и хлорпентафторацетон циклоаддукты не образуют. Конечными продуктами реакции в первом случае (при

Условия протекания реакции полифторкетонов с 1,3-диенами и выход 5,6-дигидро-2H-пиранов

Полифторкетон	1,3-Диен	T, °C	Время*, ч	Выход, %	Ссылки
 	1,3-Бутадиен	0	24	100	[10]
	Циклопентадиен	20	—	93	[11]
	*	20	—	54	[12, 13]
	1,3-Бутадиен	20	24	78	[14]
	Изопрен	20	16	75	[15]
	*	100	16	83	[12]
	Пиперилен	20	16	82	[15]
	2,3-Диметил-1,3-бутадиен	100	—	92	[12]
	1-Этокс-1,3-бутадиен	20	24	87	[16]
	2,4-Диметил-1,3-пентадиен	170	24	86	[17]
	2-Метил-6-метилеп-2,7-октадиен (мирцен)	170	3	80	[18]
	1,3-Бутадиен	100	—	87,5	[12]
	Изопрен	200	48	95	[19]
	2,3-Диметил-1,3-бутадиен	20	16	55	[12]
		200	10	76	[12]
	1,3-Бутадиен	20	24	90	[15]
	Изопрен	-15 ÷ -10	—	95,6	[20]
	2,3-Диметил-1,3-бутадиен	-15 ÷ -10	—	54,7	[20]
	Хлоропрен	100	4	75,8	[20]
	Циклопентадиен	20	12	66,4	[21]
	1,3-Бутадиен	20	16	94	[15]
	Изопрен	20	24	84; 83	[15, 22]
	2,3-Диметил-1,3-бутадиен	20	24	88; 75	[15, 22]
	Пиперилен	20	24	85	[15]
	Хлоропрен	60	8	86	[15]

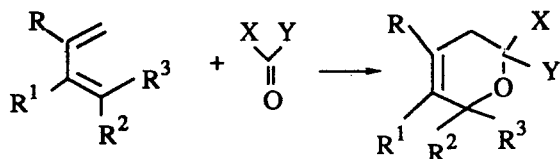
*Прочерк означает, что время реакции не приведено.

20°C) являются соединения внедрения полифторкетонов по связи C—Sn, а во втором — смесь продуктов реакции Михаэля [23].



Диэтилоксомалонат в отличие от полифторкетонов циклоаддукты с циклопентадиеном в интервале температур от -20 до 135°C не образует [24].

С 1,3-бутадиеном, его алкил- и алкоксипроизводными полифторкетоны взаимодействуют столь же легко, как и с циклопентадиеном (табл. 1). Образующиеся в этих реакциях с высоким выходом 5,6-дигидро-2Н-пираны оказались стабильными веществами. Сведения об условиях и путях их ретрораспада отсутствуют.



$\text{R} = \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; $\text{R} = \text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$;

$\text{R} = \text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; $\text{R} = \text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{OMe}$; $\text{R} = \text{Cl}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$;

$\text{R} = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$, $\text{R}^1 = \text{H}$.

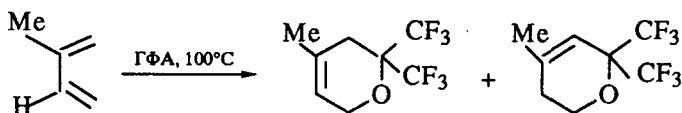
$\text{X}, \text{Y} = -(\text{CF}_2)_3-$; $\text{X} = \text{Y} = \text{CF}_3$; $\text{X} = \text{Y} = \text{CF}_2\text{Cl}$; $\text{X} = \text{CF}_3$,

$\text{Y} = \text{CF}_2\text{NO}_2$; $\text{X} = \text{CF}_3$, $\text{Y} = \text{CO}_2\text{Me}$.

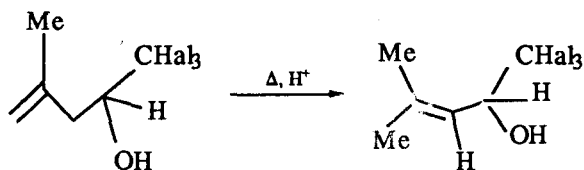
Из рассмотренных полифторкетонов наиболее активными являются перфторциклобутанон [10, 11] и нитропентафторацетон [14, 20], образующие циклоаддукты с 1,3-диенами при охлаждении или при 20°C. Гексафторацетон несколько медленнее, чем нитропентафторацетон, взаимодействует с 1,3-диенами при 20°C [14, 15, 20]. Вывод авторов [25] о «предельно низкой реакционной способности ГФА по отношению к обычным 1,3-диенам» не соответствует действительности. Не обоснованы также крайне жесткие условия осуществления реакций ГФА и 1,3-дихлортетрафторацетона с 1,3-диенами, используемые авторами работ [17, 19]. Судя по данным [12], 1,3-дихлортетрафторацетон при 20°C труднее вступает в реакции [2 + 4]-циклоприсоединения, чем ГФА. В недавнем исследовании [15] показано, что МТФП не отличается в этом отношении от ГФА.

К интересному заключению приводят результаты сравнительного изучения поведения ряда 1,3-диенов в реакции с МТФП [15]. Оказалось, что циклопентадиен, 1,3-бутадиен, изопрен, пиперилен (смесь *цис*- и *транс*-форм) и 2,3-диметил-1,3-бутадиен взаимодействуют с МТФП примерно в одинаковых условиях (0–20°C). Следовательно, структурные особенности 1,3-диенов, различия в энергиях перехода трансoidной конформации в цисoidную, в энергетических параметрах и нюансах локализации граничных орбиталей не оказывают решающего влияния на условия [2 + 4]-циклоприсоединения этих диенов к МТФП. Аналогичные тенденции присущи и другим полифторкетонам (см. табл. 1), что, по-видимому, является общей особенностью этих диенофилов.

Вторая особенность состоит в региоспецифичности реакций полифторкетонов с несимметричными 1,3-диенами. Во всех случаях присоединение кетона происходит таким образом, что С-атом карбонильной группы присоединяется по наиболее обогащенному электронами атому 1,3-сопряженной системы. Такой порядок присоединения наблюдается при осуществлении реакции как в мягких, так и в жестких условиях. Утверждение авторов [22] о низкой региоселективности термической реакции полифторкетонов с изопреном, описанной в работе [12], неправомерно, поскольку в этой реакции получен только пара-изомер (85%) и продукт его прототропной перегруппировки (15%).



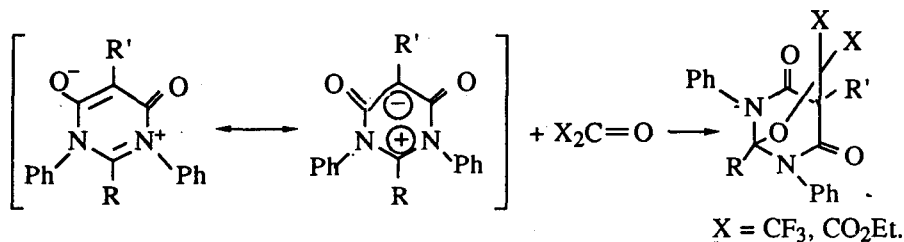
Появление последнего вызвано наличием следов кислоты в сфере реакции. В этих условиях прототропные перегруппировки характерны для структур такого типа [26]:



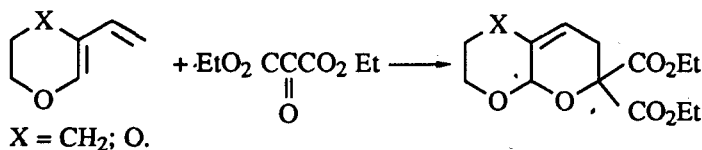
Hal = Cl, Br

Отмеченные особенности циклоприсоединения полифторкетонов к 1,3-диенам обусловлены, вероятно, большим вкладом зарядовых взаимодействий в формирование перициклического переходного состояния реакции, чему способствует электронная структура карбонильной группы этих диенофилов. Высокая электроотрицательность атома кислорода и высокая электроноакцепторность перфторалкильных групп приводит, как показано для перфторциклобутанона [27], к резкому снижению уровня НСМО и ее локализации преимущественно на атоме углерода карбонильной группы.

В этой связи интересно отметить, что ДЭОМ значительно труднее, чем полифторкетоны, вступает в реакцию [2 + 4]-циклоприсоединения с 1,3-диенами [9]. Реакции ДЭОМ с 1,3-бутадиеном и его алкилзамещенными производными осуществляются только при высоких температурах: 130–140°C [24,28–31]. Лишь с электронообогащенными 1-алокси-3-алкил-1,3-бутадиенами [32], 5-винил-3,4-дигидро-2Н-пираном и 5-винил-2,3-дигидро-1,4-диоксином [33] ДЭОМ реагирует при 50°C. Существенные различия в активности ГФА и ДЭОМ как диенофилов проявились при сравнительном изучении их поведения в реакции с 6-оксо-2,6-дигидро-1-пиримидиний-4-олатами, протекающей по синхронному $[4\pi_s + 2\pi_s]$ -механизму при 0 и 110°C соответственно [34]. Продуктами этой реакции являются оксадиазабициклооктандионы.

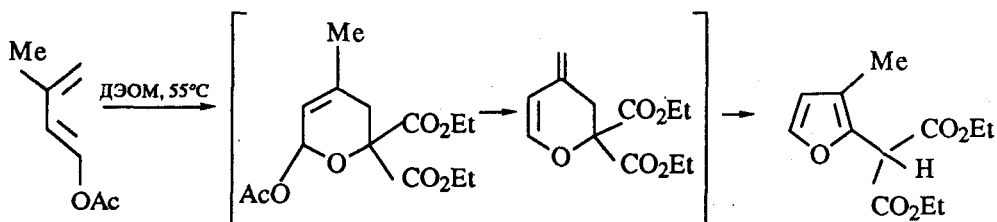


X = CF₃, CO₂Et.



X = CH₂; O.

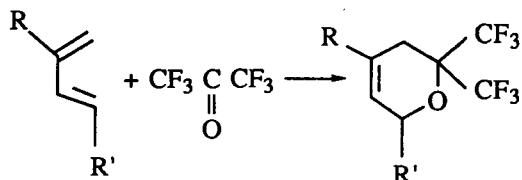
С 1-метокси-3-метил-1,3-бутадиеном ДЭОМ образует [2 + 4]-циклоаддукт в кипящем тетрагидрофуране. В условиях реакции циклоаддукт элиминирует уксусную кислоту и перегруппировывается в замещенный фуран [35].



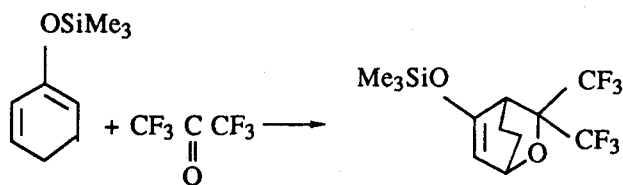
Наряду с пониженной активностью ДЭОМ отмечена и несколько пониженная региоселективность его реакций [2 + 4]-циклоприсоединения к несимметричным 1,3-диенам [24]. В реакции с изопреном преимущественному образованию пара-изомера сопутствует появление около 10% мета-изомера. Региоселективность реакции ДЭОМ с пипериленом выше: соотношение орто- и мета-изомеров в ней равно 19:1.

Еще более разительны различия диенофильных свойств полифторкетонов и ДЭОМ в реакциях с диенолсилиловыми эфирами, широкие исследования которых стимулируются их важностью в синтезе ряда природных соединений [36, 37], особенно после разработки энантиоселективного диенового синтеза на хиральном алюминийорганическом катализаторе [38, 39].

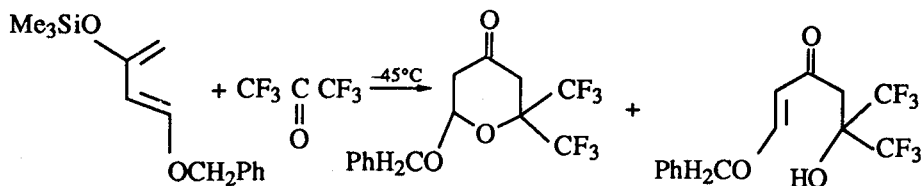
Гексафторацетон взаимодействует с различными диенолсилиловыми эфирами в отсутствие катализаторов при $-40 + -45^{\circ}\text{C}$. Реакции региоспецифичны. Их единственные продукты строго соответствуют поляризации группы $\text{C}=\text{O}$ и 1,3-сопряженной системы реагентов [25].



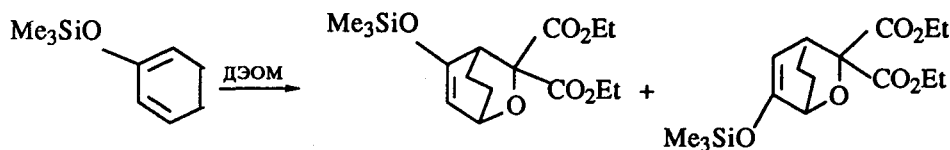
$\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{OSiMe}_3; \text{R} = \text{OSiMe}_3, \text{R}' = \text{H}.$



Лишь в реакции ГФА с *E*-1-бензилокси-3-триметилсилилокси-1,3-бутадиеном наряду с [2 + 4]-циклоаддуктом образуется побочный продукт реакции по изолированной связи енола [40].



Диэтилоксомалонат вступает в аналогичную реакцию обычно при $130-140^{\circ}\text{C}$ [41], и только электрообогащенный 1-метокси-3-триметилсилилокси-1,3-бутадиен образует с ДЭОМ [2 + 4]-циклоаддукт при многочасовом кипячении в тетрагидрофуране [35]. Реакции ДЭОМ с 1,3-диенами отличаются практически полной потерей региоселективности. Так 1-триметилсилилокси-1,3-циклогексадиен образует смесь пара- и мета-изомеров в отношении 55:45 [41].

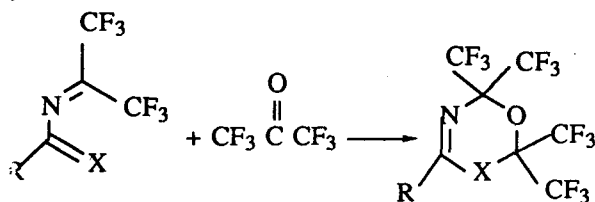


Низкая региоселективность отмечена и в реакции ДЭОМ с 1-метил-2-триметилсилилокси-1,3-бутадиеном.

В реакцию Дильса – Альдера с полифторкетонами включаются и 1,3-гетеродиены.

$$\text{R}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_3 \xrightarrow{20^\circ\text{C}} \text{R}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{OCF}_2\text{CF}_3)-\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$$

клоприсоединение ГФА к высокоэлектрофильным ацилиминам ГФА происходит при
ревании и приводит к 1,3,5-диоксазинам [43]. Аналогично с ГФА взаимодействуют
ацилимины и иминоацилимины, давая соответственно оксатиазины и оксадиазины
].

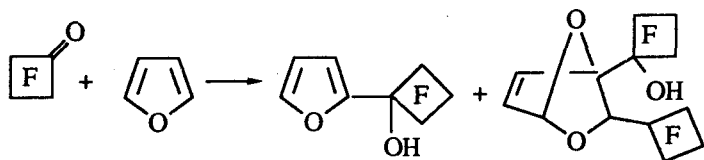


всех этих случаях циклоприсоединение осуществляется по общей схеме: имеет место ориентация С-атома карбонильной группы ГФА по наиболее обогащенному электронами атому 1,3-гетеродиена. Следует отметить, что обращенная реакция Гльса – Альдера ацилиминов ГФА с нефторированными карбонильными соединениями осуществляется в более мягких условиях [45].

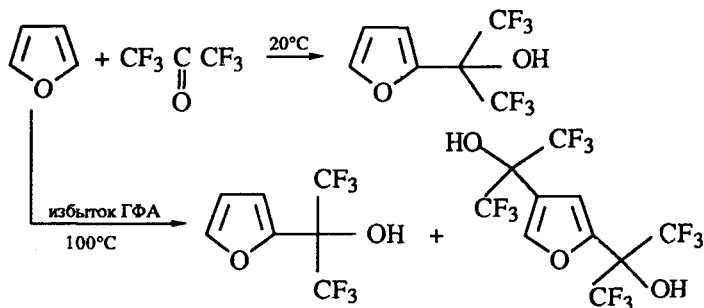
$$\text{Me}_3\text{SiO}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CF}_3\text{C(=O)CF}_3 \xrightarrow[\text{-45}^\circ\text{C}]{\text{TiCl}_4} \text{Me}_3\text{SiO}-\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O} + \text{CF}_3\text{C(OH)(CF}_3\text{)}_2$$
$$\text{Me}_3\text{SiO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OMe} + \text{EtO}_2\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CO}_2\text{Et} \xrightarrow[12 \text{ h}]{20^\circ\text{C}} \text{Product}$$

1428

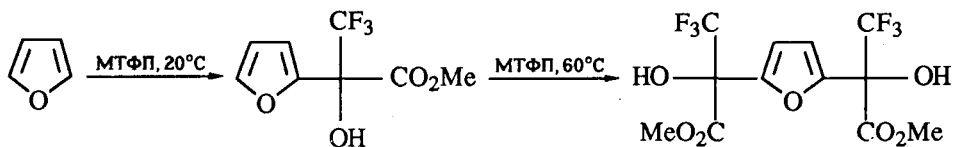
оба направления [48].



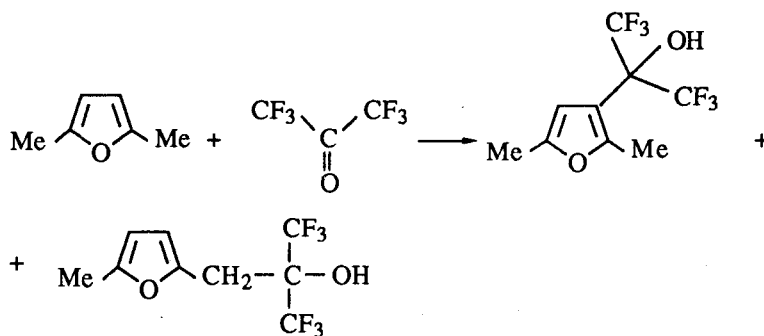
При взаимодействии ГФА с фураном в зависимости от температуры реакции и соотношения реагентов образуются либо С²-замещенный фуран, либо смесь С²-замещенного и С^{2,4}-дизамещенного фурана [48–50].



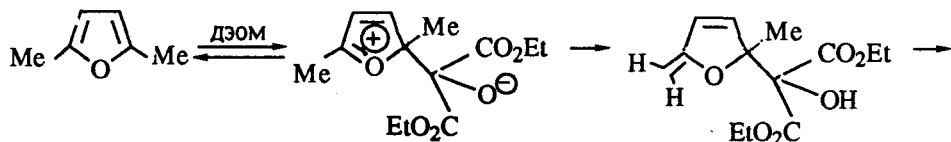
В результате ступенчатой реакции фурана с МТФП получают продукты С²-алкилирования или С^{2,5}-диалкилирования [51, 52].

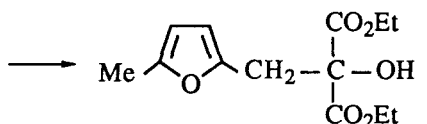


2,5-Диметилфуран при взаимодействии с ГФА дает смесь продуктов алкилирования по метильной группе и С³-алкилирования в отношении 3:1 [49].



Реакция ДЭОМ с 2,5-диметилфураном происходит только при повышенном давлении, приводя с количественным выходом к продукту алкилирования по метильной группе [53]. Показано, что первым актом реакции является образование цвиттер-иона (I), стабилизирующегося благодаря 1,5-сигматропной перегруппировке [54].



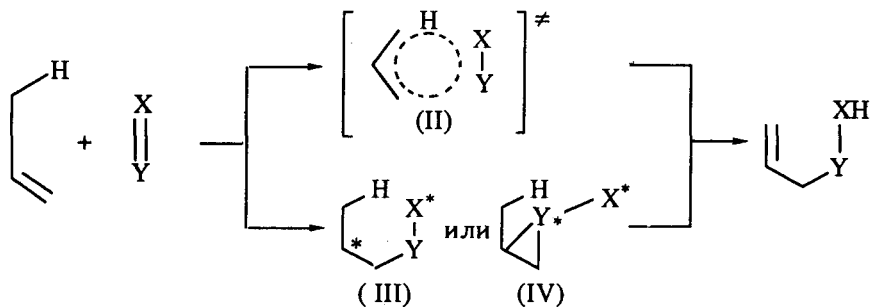


N-Метилпиррол и тиофен при взаимодействии с полифторкетонами образуют только продукты C-алкилирования [48, 49, 51].

III. ЕН-РЕАКЦИИ

Ен-реакцию определяют как присоединение электронообогащенного олефина (енового компонента), имеющего аллильный водород, к электронодефицитной двойной связи (енофилу), в результате которого происходит миграция двойной связи олефина и перенос аллильного водорода к енофилу [55, 56].

В обзоре Хоффманна [55] указывается на возможность существования широкого спектра переходных состояний для ен-реакций. Разрешенный по симметрии согласованный $[2\pi_s + 2\pi_s + 2\sigma_s]$ -процесс, представленный переходным состоянием (II) (схема 1), рассматривается как один из крайних случаев. Однако асимметрия переходного состояния создает предпосылки для осуществления другого предельного случая – ступенчатого пути реакции. В этом случае переходное состояние может быть цвиттер-ионом или бирадикалом со свободным (III) или ограниченным вращением (IV) [56]. Несколько подобных интермедиатов зафиксировано и представлено как свидетельство ступенчатого механизма [57, 58].

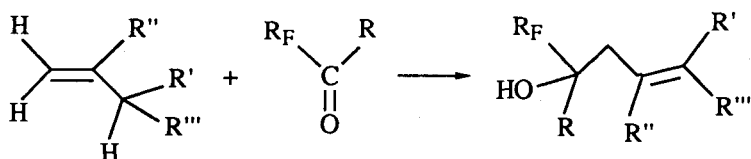


В последние годы ен-реакция все более широко применяется в синтетической органической химии. Недавно описанный в [59] энантиоселективный синтез с использованием хирального катализатора является существенным достижением в этом плане.

Полифторкетоны оказались одними из наиболее интересных енофилов. Благодаря высокой активности в ен-реакциях полифторкетоны наряду с трифторнитрозометаном [60], тионилиминами с электроноакцепторными заместителями [61] и ДЭОМ [62] иногда называют «суперенофилами» [62, 63].

1. Ен-реакции полифторкетонов с алкенами

В мягких условиях взаимодействие полифторкетонов с терминальными алкенами приводит исключительно или преимущественно к гомоаллиловым спиртам [10, 21, 64, 65].



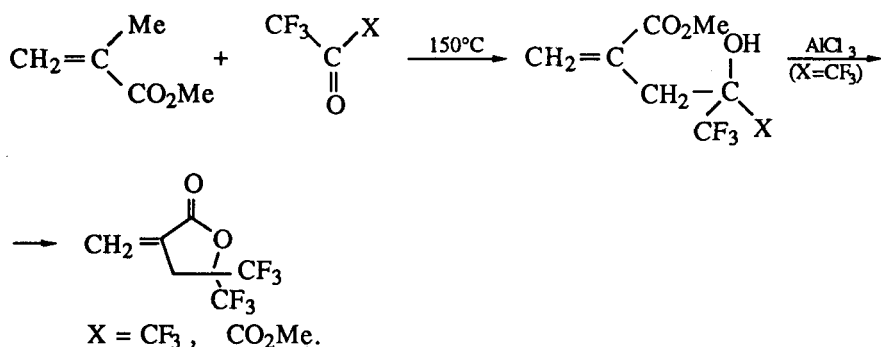
$R, R_F = - (CF_2)_3 -, CF_3, CF_2Cl$; $R_F = CF_3, R = CF_2Cl$;

$R_F = CF_3, R = CF_2NO_2$; $R_F = CF_3, R = CO_2Me$.

Известные сведения об этих реакциях обобщены в табл. 2. Обращает на себя внимание тот факт, что в отличие от классических енофилов полифторкетоны вступают в еновый синтез в значительно более мягких условиях. Обычно процессы завершаются при 20–100°C, а в ряде случаев и при отрицательных температурах. Например, при 20–25°C осуществляются реакции перфторциклобутанона с пропеном и 2-фенилпропеном [10, 11], нитропентафторацетона с 2-метилпропеном [64], ГФА с 2-метил-, 2-метокси- и 2-фенилпропенами [64, 65], МТФП с 2-метилпропеном и его гомологами [21], а с такими активными еновыми компонентами, как β -пинен и 3,7-диметиленбицикло [3.3.1] нонан 1,3-дихлортетрафторацетон, ГФА и МТФП взаимодействуют при охлаждении [65, 69].

Другая особенность полифторкетонов состоит в том, что их енофильные свойства в отношении активных еновых компонент столь же высоки, как и их диенофильные свойства в отношении 1,3-диенов. Это отличает полифторкетоны от классических енофилов [55], которые вступают в еновый синтез значительно труднее, чем в диеновый. Следует отметить также, что из высокоэлектрофильных полифторкетонов наиболее активен в ен-реакции (как и в диеновом синтезе) перфторциклобутанон (судя по условиям протекания его реакции с пропеном [10]). Гексафторацетон и метилтрифторпируват обладают, по-видимому, близкой активностью, нитропентафторацетон несколько превосходит, а хлорпентафтор- и 1,3-дихлортетрафторацетон уступают им по активности в ен-реакциях.

Существенной особенностью полифторкетонов следует считать также необычно широкую область их применения как енофилов. Они вступают в реакции не только с классическими еновыми компонентами, отличающимися высокими донорными свойствами и поляризацией связи $C=C$, но и с терминальными 2-хлоралкенами, кратная связь которых инактивирована сопряжением с атомом хлора [72]. По типу ен-реакции осуществляется также взаимодействие полифторкетонов с обычно неактивными или малоактивными 3-замещенными пропенами, такими, как 3-арилокси-, 3-арилтио-пропены [70], 3-иодпропен [72], 3-хлорпропен [65]. Даже метилметакрилат вступает в ен-реакции с ГФА [65] и МТФП [72].



Продукт реакции с ГФА превращается в лактон при обработке AlCl_3 [67]. Такие объемные заместители, как триметил- и трифенилсилильные, находящиеся в положении 3 к кратной связи в алкенах, не препятствуют осуществлению их реакций с ГФА, хлорпентафтор- и 1,3-дихлортетрафторацетонами [23].

Высокоактивными еновыми компонентами оказались в ряде случаев и гомоаллиловые спирты, образующиеся при взаимодействии полифторкетонов с алкенами, что резко снижает селективность таких реакций. Влияние условий проведения реакций между полифторкетонами и алкенами на накопление продуктов состава 2:1 детально изучено в работе [68]. К наиболее изученным относится реакция ГФА с 2-ме-

**Условия образования и выход гомоаллиловых спиртов в реакции полифторкетонов
с терминальными алкенами**



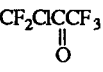
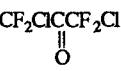
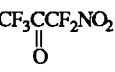
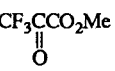
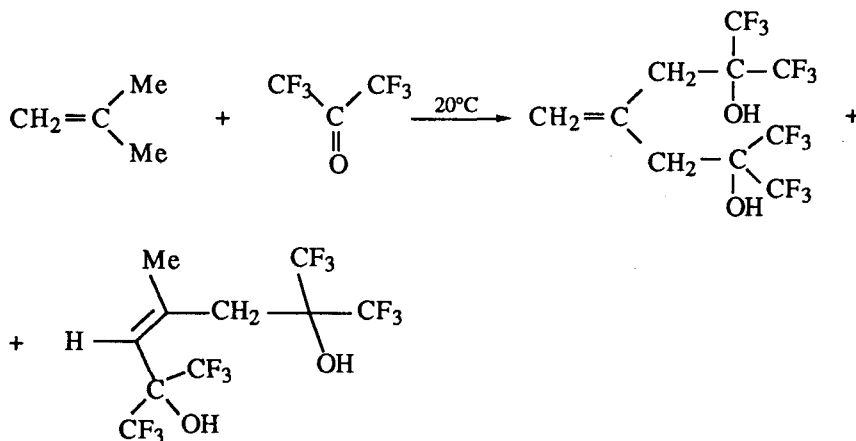
Полифторкетон	Алкен	Т°,С	Время*, ч	Выход, %	Ссылки
	Пропен	20	—	88	[10]
	—	175	12	87	[11]
	2-Фенилпропен	20	1440	79	[11]
	Пропен	145	12	7,6	[66]
	»	150	2,5	17	[65]
	»	150	9	67	[64]
	2-Метилпропен	20	24	97	[64]
	»	35—40	12	62,1	[66]
	»	50	3	36	[67]
	»	25—30	78	60	[68]
	3,7-Диметиленбицикло[3.3.1]нонан	20	—	95,6	[69]
	β-Пинен	35	2	80	[65]
	2-Метоксипропен	0—35	1	85	[65]
	2-Фенилпропен	40	4	80	[65]
	2-Метил-3-фенилпропен	25—30	65	82	[68]
	3-(Трифенилсилил)пропен	60	28	65	[23]
	3-(Триметилсилил)пропен	100	48	86	[23]
	1-Бутен	20	12	52	[66]
	»	25	72	40	[68]
	1-Октен	100	2	75	[65]
	2-Хлорпропен	165	4	10—20	[65]
	3-Хлорпропен	165	4	3	[65]
	2-Ацетоксипропен	25	56	—	[66]
	4-Аллиланизол	100	3	82,5	[70]
	Аллилбензол	120	5	80,7	[70]
	Аллилфениловый эфир	150	—	16,2	[70]
	Аллилфенилсульфид	150	15	67,7	[70]
	Метилметакрилат	165	6	16	[65]
	Метакрилонитрил	165	4	3	[65]
	Аллилбензол	25	72	53	[68]
	3-(Трифенилсилил)пропен	80	24	53	[23]
	3-(Триметилсилил)пропен	100	24	89	[23]
	2-Фенилпропен	45—100	72	93	[71]
	—	60	60	62	[65]
	β-Пинен	—70—0	24	62	[67]
	2,4,4-Триметилпентен-1	66—71	5	50	[67]
	1,5-Гексадиен	100	24	90	[66]
	3-(Трифенилсилил)пропен	100	24	49	[23]
	3-(Триметилсилил)пропен	100	24	83	[23]
	Пропен	100	6	66	[64]
	2-Метилпропен	20	24	96	[64]
	2-Метилпропен	—20	288	73,6	[21]
	3,7-Диметиленбицикло[3.3.1]нонан	20	0,5	94,6	[69]
	2-Метил-1-пентен	20	24	84	[22]
	2-Метилпропен	20	24	96	[64]
	2-Метилпропен	—20	288	73,6	[21]

Таблица 2 (окончание)

Полифторкетон	Алкен	T°,C	Время*, ч	Выход, %	Ссылки
	1-Бутен	100	48	83	[72]
	1-Гексен	100	5	90	[72]
	-	80-100	40-50	91	[22]
	1-Октен	80-100	40-50	96	[22]
	1-Гексадецен	80-100	40-50	79	[22]
	Винилциклогексан	80-100	40-50	74	[22]
	Аллилбензол	100	14	84	[72]
	2-Хлорпропен	120	12	61,4	[72]
	2-Метил-3-хлорпропен	100	48	70	[72]
	3-Иодпропен	150	48	21	[72]
	Метилметакрилат	160	48	15	[72]

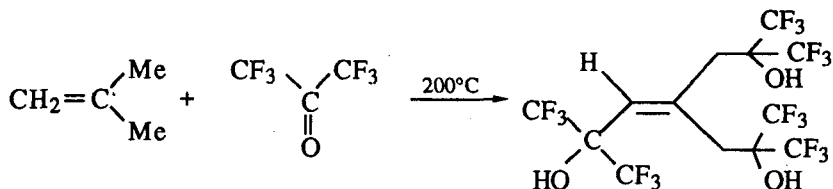
*Прочерк означает, что данные отсутствуют.

тилпропеном [66, 68, 73, 74].



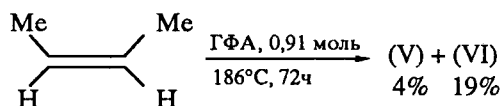
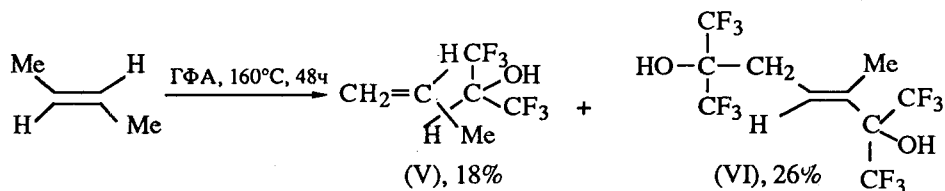
Образование аналогичных продуктов наблюдается также при взаимодействии 2-метилпропена с 1,3-дихлортетрафторацетоном [68, 75] и МТФП [21]. В последнем случае исключить побочный процесс образования продуктов состава 2:1 не удалось даже при -20°C [72]. Образование таких продуктов показано и в реакциях ГФА с пропеном [68, 76, 77], 1-бутеном, 2-фенилпропеном, 2-метил-1-пентеном, 2-метил-1-ундеценом, 2-метил-3-фенилпропеном [68], а также в реакции 1,3-дихлортетрафторацетона с 2-фенилпропеном и 1,5-гексадиеном [66].

Использование в реакции с 2-метилпропеном четырехкратного избытка ГФА позволяет получить продукт состава 3:1 [68, 78].

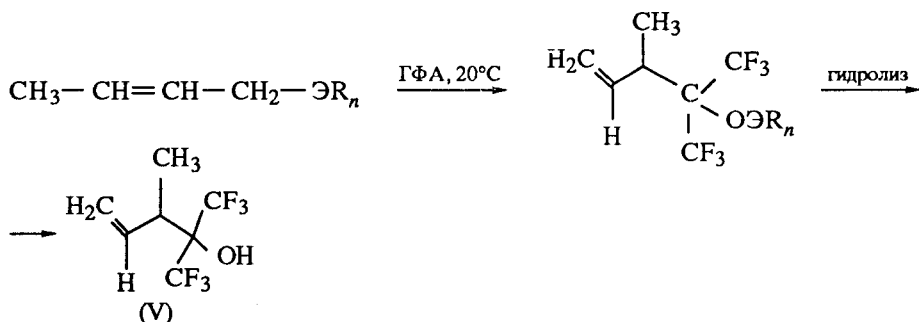


Побочными продуктами реакций полифторкетонов с пропенами, несущими электронодонорный заместитель в положении 3, являются фуранидины [64, 70-72]. Их выход зависит от температуры реакции и длительности нагревания, при определенных условиях фуранидины являются основными продуктами реакции (табл. 3). Образо-

Интернальные алкены в отличие от терминальных взаимодействуют с полифторкетонами только в жестких условиях. Реакции *транс*- и *цис*-2-бутенов с ГФА осуществляются при 160 и 180°C соответственно. Образующиеся при этом гомоаллиловые спирты, являющиеся терминальными алкенами, легко вступают в дальнейшую ен-реакцию [68].

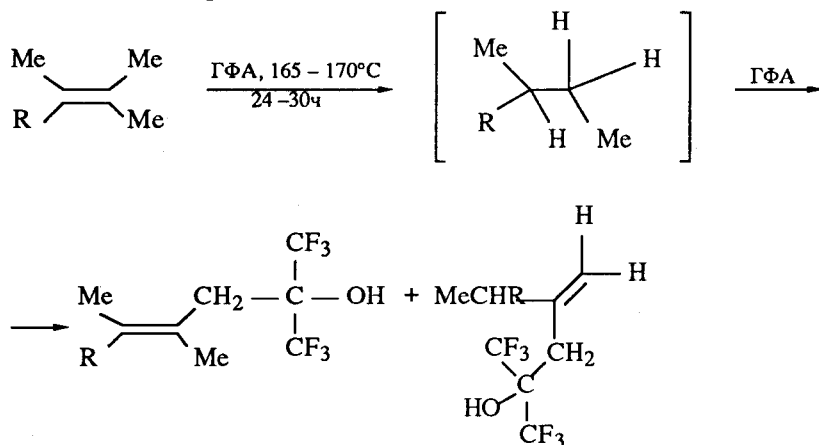


Гомоаллиловый спирт (V) и его хлорполифторированные аналоги были получены реакцией полифторкетонов с кротил-ди(н-бутил)бораном, трикротилбораном [79], кротилтриметил- и кротилтрифенилоловом [23]. Первоначальная ен-реакция протекает региоспецифично при 20°C и сопровождается переносом элементоорганического фрагмента на кислород карбонильной группы.



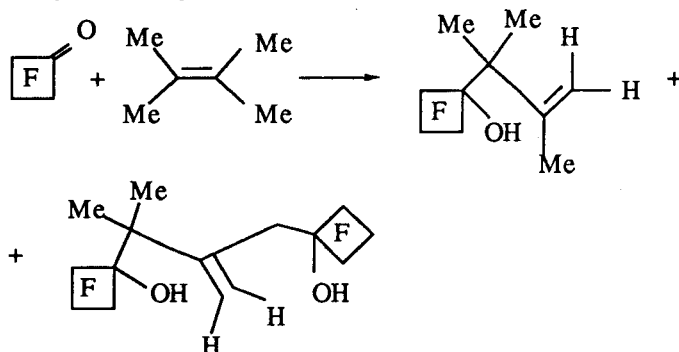
$\text{ЭR}_n = \text{B}(\text{n-Bu})_2, \text{B}(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3)_2, \text{SnMe}_3, \text{SnPh}_3.$

Триметил- и тетраметилэтилены в жестких условиях реакции с ГФА первоначально трансформируются в терминальные алкены, которые дают смеси двух изомерных гомоаллиловых спиртов [68].

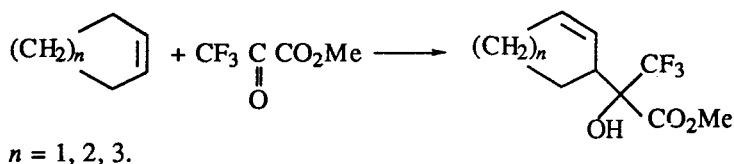


$\text{R} = \text{H, Me}.$

Лишь перфторциклобутанон при 100°C реагирует с тетраметилэтиленом как с интервальным алкеном, образуя ожидаемый гомоаллиловый спирт и продукт его последующей ен-реакции [11].



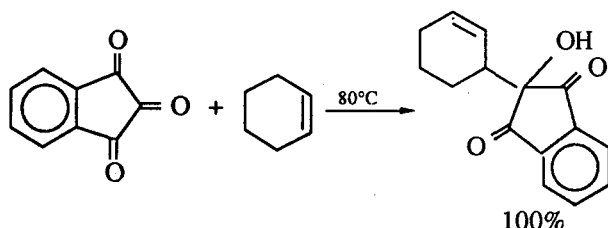
Циклоалкены взаимодействуют с полифторкетонами в столь же жестких условиях, как и ациклические интервальные алкены. При 160°C за 5 ч в смеси ГФА с циклогексеном образуется до 5% продукта реакции [65]. Взаимодействие МТФП с циклогексеном приводит с препаративным выходом к продукту ен-реакции только при 170°C, а с цикlopентеном и циклогептеном при 150–160°C [21, 72].



Следует отметить обусловленный прохиральностью МТФП диастереомерный состав продуктов его реакций с циклоалкенами и преимущественное содержание в них (до 85%) одного из изомеров. Таким образом, эти термические реакции стереоселективны [72].

Енсфильные свойства ДЭОМ заметно отличаются от свойств полифторкетонов. С терминальными еновыми компонентами он также образует гомоаллиловые спирты, однако в заметно более жестких условиях [80–85]. Более того, 3-замещенные пропены не взаимодействуют с ДЭОМ даже в жестких условиях [71].

При сравнительном изучении ДЭОМ, ГФА и МТФП в реакции с 3,7-диметиленбицикло[3.3.1]нонаном отмечена значительно меньшая активность ДЭОМ [69]. Однако в стерически контролируемых ен-реакциях с интервальными алкенами и циклоалкенами различия в реакционной способности полифторкетонов [21, 65] и ДЭОМ [30, 80, 85] нивелируются. Из этого следует, что стерические препятствия ен-реакции достаточно высоки как для ГФА и МТФП, так и для ДЭОМ, и не они определяют различия енофильных свойств этих соединений. Действительно, при отсутствии больших стерических эффектов у группы C=O, что характерно для 1,2,3-индантриона, обеспечиваются достаточно мягкие условия ен-реакции даже с циклоалкенами [62].

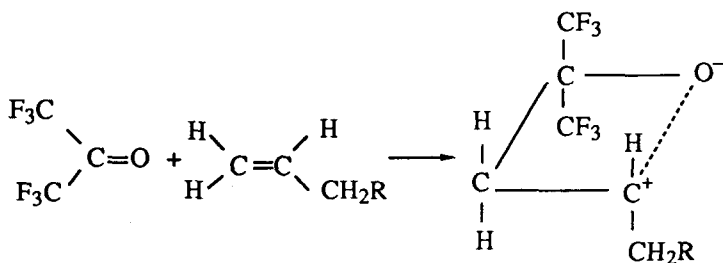


Более важными, по-видимому, являются различия в электронном состоянии кар-

бонильных групп полифторкетонов и ДЭОМ. Проведенное в работе [86] исследование реакции в рамках теории МО свидетельствует о сильном влиянии на образование псевдоароматического переходного состояния энергии и асимметрии НСМО енофил. По-видимому, весьма важно, что полифторкетоны в отличие от ДЭОМ характеризуются и значительно более низким уровнем НСМО, и преимущественной локализацией ее на С-атоме карбонильной группы [27].

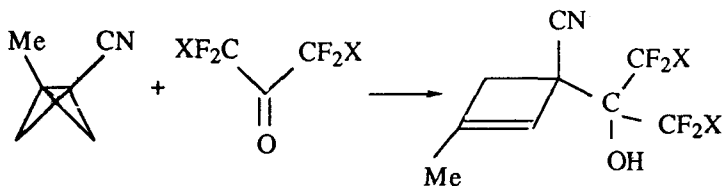
Отмеченные особенности электронного состояния полифторкетонов позволяют ожидать нарушения согласованного механизма их ен-реакций и опережающего образования связи С-С в переходном состоянии по сравнению с переносом атома водорода на атом кислорода. Однако в первых исследованиях высказано мнение о типичном согласованном пути этих реакций с супраповерхностным образованием псевдоароматического шестичленного состояния [8, 64]. К такому же выводу пришли авторы работ [87] в результате изучения кинетики реакции ГФА с пропеном в газовой фазе. Одновременно ими отмечены высокие стерические препятствия этой реакции, о чем свидетельствует неожиданно низкое значение предэкспоненциального фактора кинетическом уравнении. Следует отметить, что для более тщательно изученной термической ен-реакции ДЭОМ [56, 83-85, 88, 89] принят согласованный механизм, причем структура переходного шестичленного состояния скорректирована с учетом нелинейного и несимметричного переноса водорода [56].

Лишь в работе [65] на основании неожиданных превращений аллилглицидилового эфира в реакции с ГФА высказаны представления о ступенчатом пути реакции с первичным образованием четырехцентрового биполярного иона.



Позже в обзоре [55] справедливо отмечена недостаточность приведенных в работе [65] доказательств ступенчатого механизма этой реакции. Тем не менее более высокая активность полифторкетонов по сравнению с ДЭОМ в реакциях с классическими еновыми компонентами, существенные различия этих енофилов в отношении 3-замещенных пропенов, а также мягкое образование [2 + 2]-циклоаддукта в реакции ГФА с 3-(триметилсилил)пропеном позволяет думать о возможном отклонении механизма термической ен-реакции полифторкетонов от согласованного.

Единственный известный нам пример взаимодействия полифторкетонов с напряженной σ-связью, приводящий к ен-продукту, – это приведенная в обзоре [55] реакция ГФА и 1,3-дихлортетрафторацетона с нитрилом 3-метилбиккло[1.1.0]бутанкарбоновой кислоты.



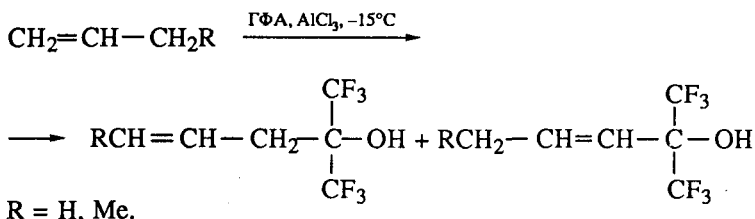
X = F, Cl.

2. Реакции полифторкетонов с еновыми компонентами в присутствии кислот Льюиса

Ен-реакции, подобно реакциям Дильса–Альдера, катализируются кислотами Льюиса [55].

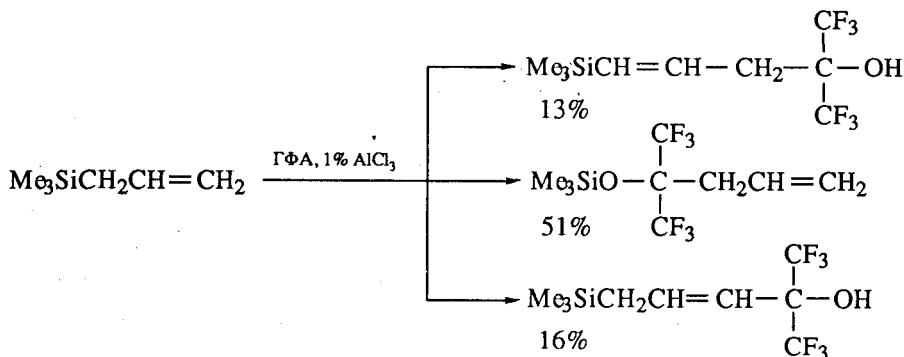
Показано, что *n*-донорные свойства атома кислорода карбонильной группы в полифторкетонах в значительной степени исчерпаны. Об этом свидетельствуют крайне низкая активность ГФА в реакции с электрофильными агентами [4] и неспособность суперкислот протонировать кислород молекулы ГФА [90]. Это обстоятельство при отсутствии в молекуле полифторкетона других фрагментов, способных к взаимодействию с кислотой Льюиса, приводит к тому, что реакции нитропентафторацетона, ГФА, хлорпентафторацетона с неопределенными субстратами, в том числе и с еновыми компонентами, катализируются только сильной кислотой Льюиса – AlCl_3 [4, 5].

Так, в присутствии AlCl_3 ГФА взаимодействует с циклогексеном при -10°C , давая продукт ен-реакции с выходом 56% [91]. В то же время 1,1,1-трифторацетон в присутствии AlCl_3 реагирует с циклоолефинами при -78°C [92]. Катализируемые AlCl_3 реакции ГФА и хлорпентафторацетона с пропеном и 1-бутеном осуществляются при -15°C [93–95]. В этом случае гомоаллиловые спирты оказались минорными продуктами, а продукты винильного замещения – основными.



Показано, что гомоаллиловые и аллиловые спирты образуются в этих реакциях кинетически независимыми путями.

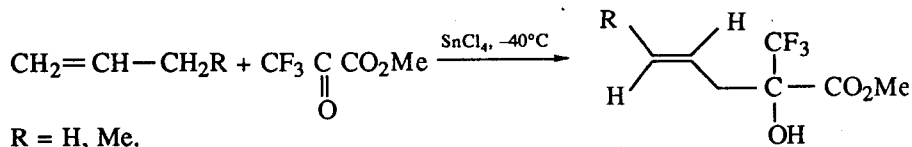
В присутствии AlCl_3 неоднозначно осуществляется также реакция ГФА с 3-(триметилсилил)пропеном [23]. Продукты ен-реакции оказались в этом случае основными.



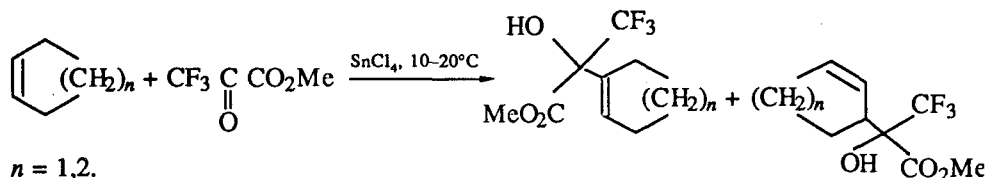
Считают, что катализируемые AlCl_3 реакции полифторкетонов с терминальными алкенами осуществляются по механизму реакции Фриделя–Крафтса [23, 93]. Присоединение донорно-акцепторного комплекса кетона с AlCl_3 по терминальному С-атому связи С–С приводит к карбкатиону, который стабилизируется за счет выброса протона из любого смежного положения.

Присутствие в молекуле МТФП метоксикарбонильной группы, способной к взаимодействию с кислотой Льюиса, позволяет катализировать ен-реакции МТФП с алкенами SnCl_4 . Так, МТФП в присутствии SnCl_4 уже при -40°C взаимодействует с

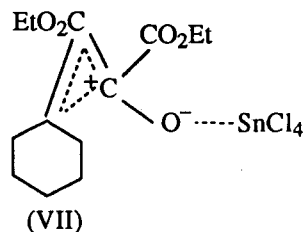
пропеном и 1-бутеном, давая исключительно продукты ен-реакции [21].



Стерически контролируемые реакции МТФП с циклопентеном и циклогексеном в присутствии SnCl_4 осуществляются при $10-20^\circ\text{C}$ [21]. Основными продуктами реакции являются продукты винильного замещения (60–65%), а выход продуктов ен-реакции не превышает 15%.

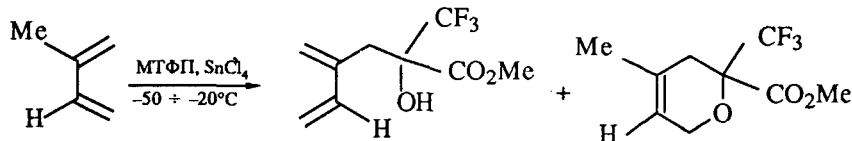


Следует отметить, что ДЭОМ в присутствии SnCl_4 также энергично взаимодействует с терминальными и интернальными алкенами [56, 83, 84]. Механизм этих процессов тщательно изучен, и для объяснения наблюдаемых внутримолекулярных и межмолекулярных изотопных эффектов предложена кинетическая модель, включающая в качестве интермедиата трехчленный комплекс с ограниченным вращением (VII) (изображен на примере реакции ДЭОМ с метилениклогексаном в присутствии SnCl_4).



Несмотря на сходство поведения ДЭОМ и МТФП в катализируемой SnCl_4 ен-реакции, по-видимому, следует осторожно подходить к перенесению найденных для ДЭОМ закономерностей на каталитические ен-реакции МТФП.

Как отмечалось выше, присутствие SnCl_4 меняет направление реакции МТФП с изопреном, в результате чего получена смесь продуктов ен-реакции и реакции Дильса–Альдера в отношении 4:1 [15].

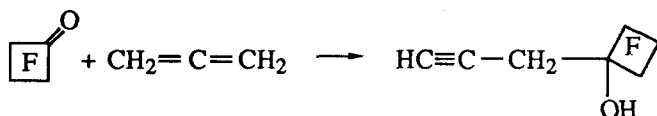


Аналогичные результаты были получены ранее в реакциях хлорала и *n*-бутилглиоксала с изопреном и 2,3-диметил-1,3-бутадиеном [96].

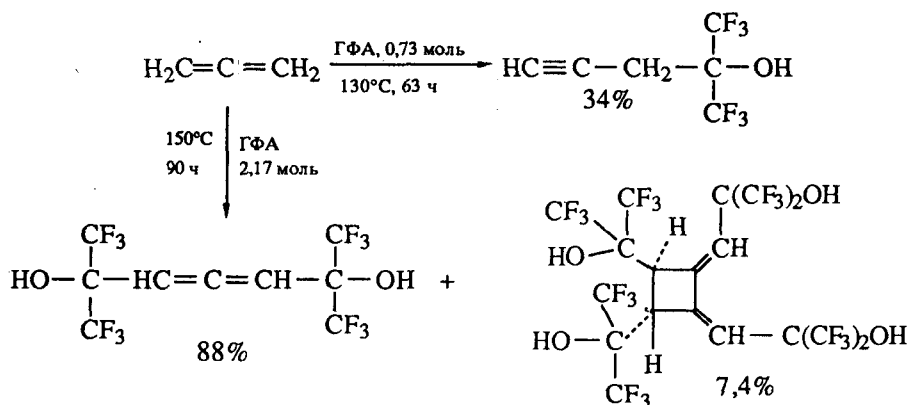
3. Ен-реакции полифторкетонов с 1,2-диснами

В соответствии с ранними представлениями [68] ен-реакции полифторкетонов с 1,2-диснами должны осуществляться по ступенчатому механизму, что связано с геометрическими особенностями взаимодействующих реагентов. Однако исследование изотопных эффектов в реакции перфторциклобутанона с алленом [97, 98] однозначно доказало, что скоростьопределяющая стадия представляет собой согласованный про-

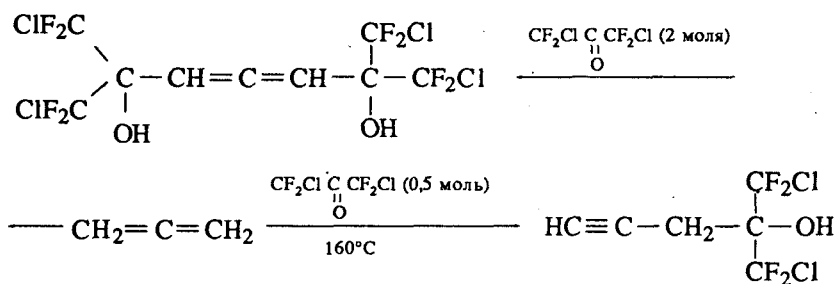
цесс с нелинейным и несимметричным переносом водорода. Взаимодействие перфторциклобутанона с алленом осуществляется уже при 20°C и приводит к продукту ен-реакции с выходом 47% [10].



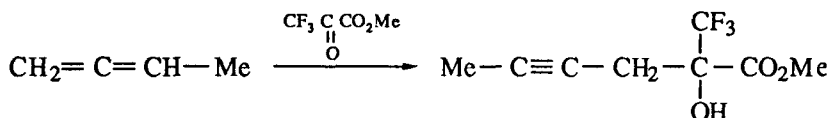
Реакции аллена с другими полифторкетонами осуществляются лишь при нагревании. Например, с ГФА при 130°C с выходом 34% получен продукт енового синтеза, который при 150°C практически полностью трансформируется в присутствии избытка ГФА в продукт состава 2:1 [68].



Аналогично при 160°C взаимодействует с алленом 1,3-дихлортетрафторацетон, образуя в зависимости от соотношения реагентов продукты состава 1:1 и 2:1 [99].



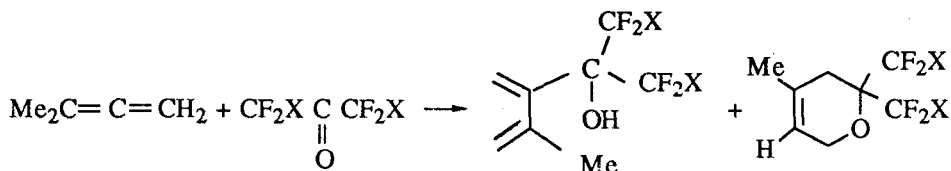
В более мягких условиях (80°C) осуществляется ен-реакция МТФП и 1,2-бутадиена [72].



3-Метил-1,2-бутадиен, триметил- и тетраметилаллены в присутствии полифторкетонов уже при 20°C частично или полностью изомеризуются в 1,3-диены. В результате этих реакций образуются либо продукты диенового синтеза, либо их смеси с продуктами ен-реакции [17,19].

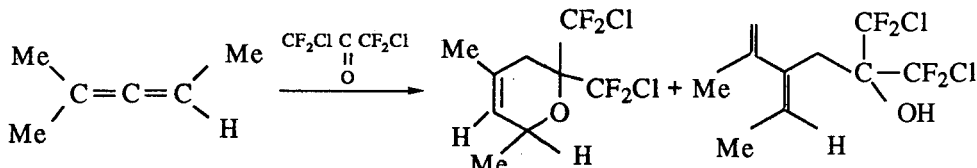
Так, при взаимодействии ГФА и 1,3-дихлортетрафторацетона с 3-метил-1,2-бутадиеном (175°C) образуется смесь производных 1,3-диена и дигидропирана. При 20°C

реакция идет медленно, а при нагревании – быстро.

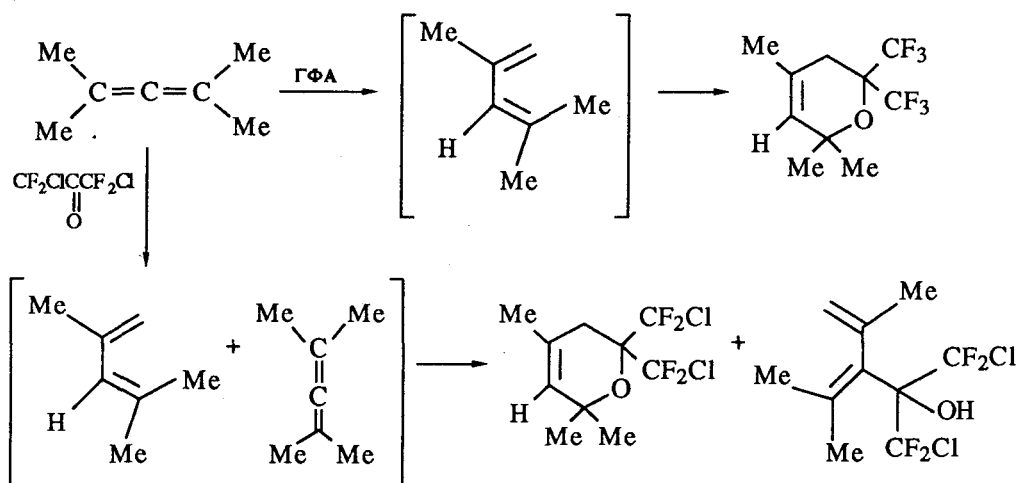


X = F или Cl.

В реакции триметилаллена и 1,3-дихлортетрафторацетона основным (56%) продуктом оказался дигидропиран, а продукт ен-реакции выделен с выходом 13%



Тетраметилаллен в присутствии ГФА при 20°C количественно изомеризуется в 2,4-диметил-1,3-пентадиен, который в этих условиях легко вступает в диеновый синтез. В присутствии 1,3-дихлортетрафторацетона изомеризация происходит несколько медленнее, и наряду с продуктом реакции Дильса–Альдера с выходом 6% получен продукт ен-реакции

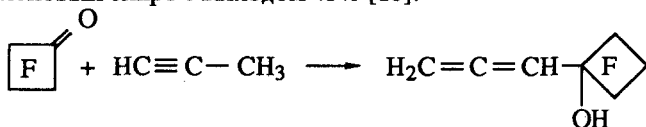


Была предпринята неудачная попытка свести к минимуму прототропную перегруппировку полиметилзамещенных алленов в сопряженные диены проведением реакции в газовой фазе при 100°C [19].

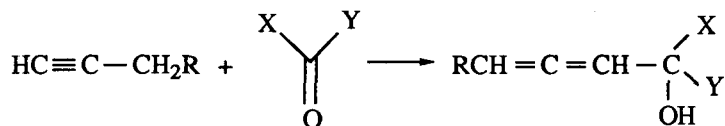
4. Ен-реакции полифторкетонов с алкинами

Классические енофилы обычно труднее взаимодействуют с терминальными алкинами, чем с алкенами [55], однако полифторкетоны являются исключением. Они одинаково активны в ен-реакциях с этими реагентами.

Так, перфторциклобутанон реагирует с метилацетиленом уже при 20°C, давая алленовый спирт с выходом 43% [10].

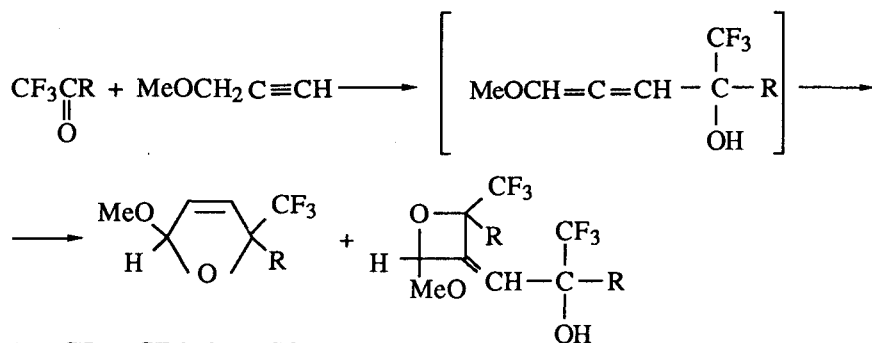


Аналогичные алленовые спирты получены в реакциях ГФА с метилацетиленом [99], МТФП с метилацетиленом и 1-гексином [72], 1,3-дихлортетрафторацетона с метилацетиленом, 1-пентином и 1-ундецином при 50–100°C. Продукты ен-реакции получены также при взаимодействии 1,3-дихлортетрафторацетона с пропаргилхлоридом (140°C) [99] и МТФП с пропаргилбромидом (110°C) [72].



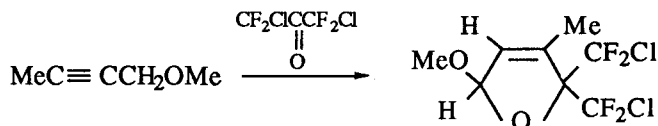
R = H, Et, *n*-Pr, *n*-C₉H₁₉, Cl, Br;
X = Y = CF₃, CF₂Cl, X = CF₃, Y = CO₂Me.

В реакциях ГФА, нитропентафторацетона и МТФП с 3-метоксипропином получены дигидрофураны и оксетаны [72, 100]. Полагают, что первоначально образуются продукты ен-реакции – алленовые спирты, которые затем претерпевают внутримолекулярную циклизацию или вступают в [2 + 2]-циклоприсоединение со второй молекулой кетона.

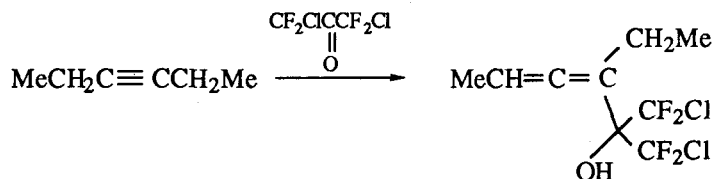


R = CF₃, CF₂NO₂, CO₂Me.

По патентным данным в реакциях 1,3-дихлортетрафторацетона с метилпропаргильным эфиром и ГФА с этилпропаргильным эфиром образуются только дигидрофураны [101]. 2-Бутин-1-илметилловый эфир при взаимодействии с 1,3-дихлортетрафторацетоном также превращается исключительно в дигидрофуран [101].



Имеются сведения о ен-реакции с участием интернального ацетилена. Так, 1,3-дихлортетрафторацетон реагирует с 3-гексином в течение 20 ч при 170°C, образуя ожидаемый алленовый спирт [99].



IV. РЕАКЦИИ [2 + 2]-ПРИСОЕДИНЕНИЯ

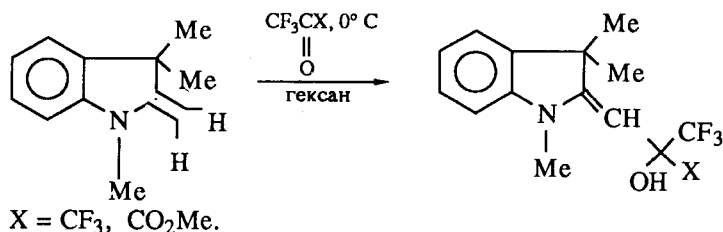
Отмеченные ранее особенности электронного состояния связи $C=O$ полифторкетонов (1437) определяют их высокую реакционную способность в отношении соединений с изолированной высокополяризованной электронообогащенной кратной связью. При этом реализуется несколько типов превращений, основными из которых являются [2 + 2]-циклообразование, [2 + 2]-циклоприсоединение с последующим раскрытием цикла или ретрораспадом, образование промежуточного 1,4-диполярного цвиттер-иона, стабилизирующегося прототропной перегруппировкой или присоединением к полифторкетону. Более того, в ряде случаев по одному из этих направлений с полифторкетонами взаимодействуют малополяризованные и даже поляризованные электронодефицитные непредельные соединения. Таким образом, область распространения реакций [2 + 2]-присоединения полифторкетонов значительно шире, чем других 1,2-диполярофилов.

Все многообразие указанных превращений удовлетворительно объясняется на качественном уровне моделями ступенчатого [2 + 2]-присоединения, разработанными в рамках теории молекулярных орбиталей [102–105]. Однако в ряде случаев для объяснения реакций [2 + 2]-присоединения полифторкетонов могут быть использованы представления о перициклическом пути подобных реакций, вероятность реализации которого вытекает из метода возмущений [106, 107].

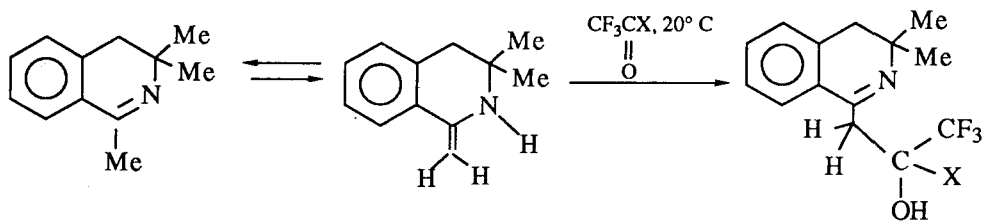
1. [2 + 2]-Присоединение по связи $C=C$

Высокоактивными реагентами в реакции [2 + 2]-присоединения к полифторкетонам оказались енамины, кетенали, виниловые эфиры и кетены. В ряде случаев в эти реакции вступают стирол и α , β -непредельные карбонильные соединения.

Енамины наиболее легко взаимодействуют с классическими 1,2-диполярофилами. Поскольку в формирующемся в этом случае переходном состоянии атом азота стабилизирует смежный катионный центр, то такие реакции чаще всего идут по пути прототропной перегруппировки промежуточного цвиттер-иона. Это же направление установлено и в реакции ГФА и МТФП с 2-метилен-1,3,3-триметилиндиолом при 0°C [108].



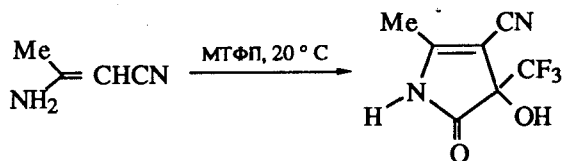
Аналогично с ГФА и МТФП при 20°C взаимодействует и 3,4-дигидро-1,3,3-триметилизохинолин в енаминной форме [109].



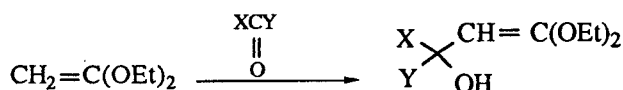
$X = CF_3, CO_2Me.$

При 20°C в ацетонитриле МТФП реагирует с нитрилом 3-аминокротоновой кислоты. Первым актом является взаимодействие МТФП по кратной связи; последующая

внутримолекулярная циклизация приводит с выходом 68% к лактаму [110].

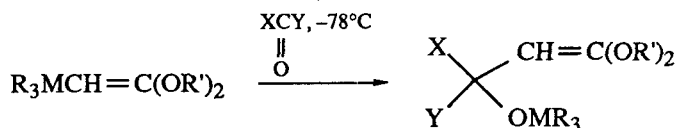


Кетенали энергично реагируют с нитропентафторацетоном, ГФА и 1,1,3-трифтор-1,3,3-трихлорацетоном, однако оксетаны в этом случае получить не удалось. Взаимодействие осуществляется при $-30 \div 20^\circ\text{C}$ и приводит к третичным спиртам [111, 112].



$\text{X} = \text{Y} = \text{CF}_3$; $\text{X} = \text{CF}_3$, $\text{Y} = \text{CF}_2\text{NO}_2$; $\text{X} = \text{CF}_2\text{Cl}$, $\text{Y} = \text{CFCl}_2$.

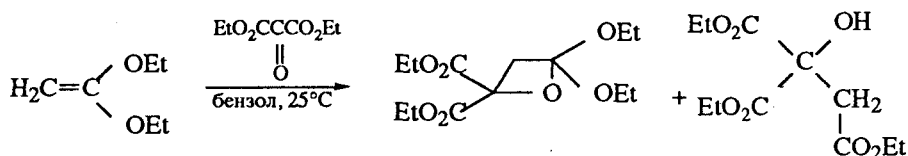
В реакциях ГФА, 1,3-дихлортетрафторацетона, 1,1,3-трифтор-1,3,3-трихлорацетона с элементоорганическими кетеналими также образуются ациклические соединения [112, 113].



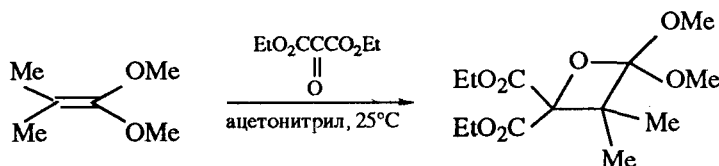
$\text{MR}_3 = \text{Me}_3\text{Si}$, MeCl_2Ge ; $\text{X} = \text{Y} = \text{CF}_3$, CF_2Cl ; $\text{X} = \text{CF}_2\text{Cl}$, $\text{Y} = \text{CFCl}_2$;
 $\text{R}' = \text{Me}$, Et .

Вместе с тем на примере 2-триметилсилилкетеналей спектрально показано, что первичными продуктами этих реакций при -78°C являются соответствующие оксетаны, разлагающиеся при повышении температуры реакционной массы.

Следует отметить, что ДЭОМ с диэтилкетеналем в бензоле образует оксетан (58%) с примесью ациклического продукта [114].

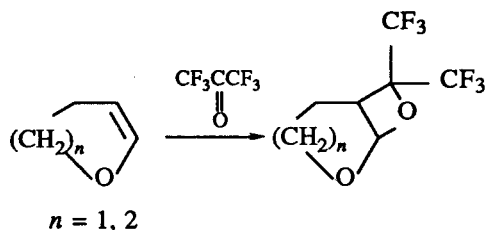


В высокополярном ацетонитриле это же превращение дает смесь четырех продуктов, причем оксетан среди продуктов отсутствует. Однако взаимодействие ДЭОМ с 1,1-диметокси-3-метилпропеном даже в ацетонитриле дает только оксетан [114].

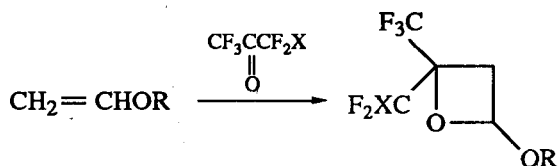


Стабильные оксетаны получены в реакции полифторкетенов с виниловыми эфирами различного строения [115–121]. Наиболее активным из них оказался 2,3-дигидрофуран, образующий стабильный [2 + 2]-циклоаддукт с ГФА при -20°C с выходом

57%. С 2,3-дигидропираном сходные результаты получены лишь при 50–60°C [121].

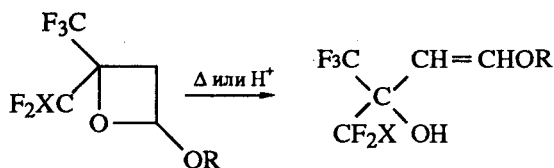


Винилалкиловые эфиры при -20°C реагируют с ГФА с низкой скоростью. Однако при 20°C в серном эфире ГФА и нитропентафторацетон образуют оксетаны с preparativным выходом [115].



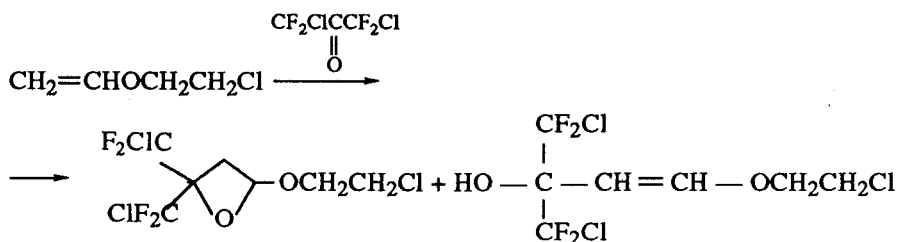
$X = \text{F}, \text{NO}_2$; $R = \text{Et}, n\text{-Bu}$.

При 100°C в этих соединениях медленно происходит раскрытие цикла, которое заметно ускоряется в присутствии H_2SO_4 .

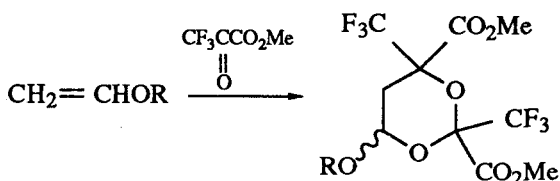


$X = \text{F}, \text{NO}_2$; $R = \text{Et}, n\text{-Bu}$.

В ряде случаев, например в реакции 1,3-дихлортетрафторацетона с винил-2-хлор-этиловым эфиром, изомеризация наблюдается уже в условиях реакции [116].

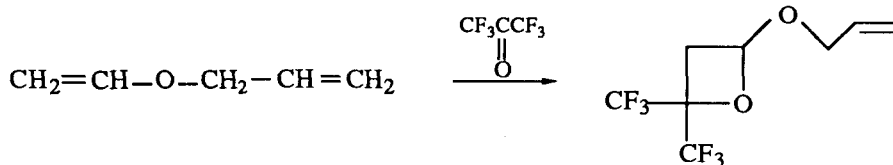


Метилтрифторпируват, в отличие от ГФА, в реакции с винилалкиловыми эфирами в неполярных средах дает продукт 1,4-диполярного присоединения промежуточно образующегося цвиттер-иона [110]. Соотношение реагентов не влияет на направление реакции.



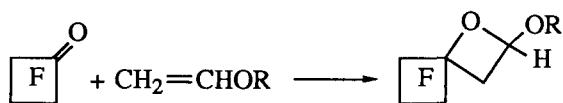
$R = \text{Et}, n\text{-Bu}$.

Интересные результаты получены при изучении реакции ГФА с винилаллиловым эфиром [120]. При 0°C единственным продуктом реакции оказался оксетан; аллильная группа в этих условиях не затрагивается.



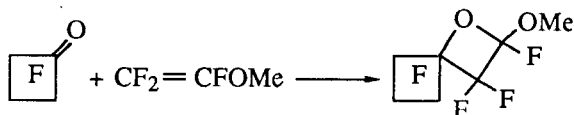
Следовательно, реакции [2 + 2]-циклоприсоединения полифторкетонеров реализуются значительно легче, чем ен-реакции. В связи с этим, по-видимому, следует уточнить строение продуктов состава 2:1 и 3:1, образующихся в ен-реакциях ГФА и нитропентафторацетона с метилаллиловым эфиром [64] и ГФА с N-метил-N-аллиланилином [70].

Сложные виниловые эфиры включаются в [2 + 2]-присоединение только с перфторциклобутаном [119]. Его реакции с винилацетатом и винилбензоатом при 20°C приводят к оксетанам с выходом 54 и 45% соответственно.

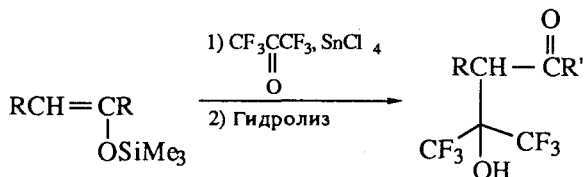


R = COMe, CPh.

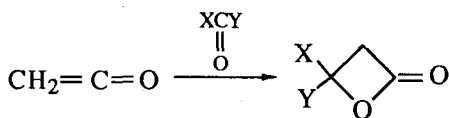
Аналогично взаимодействует с перфторциклобутаном и метилтрифторвиниловый эфир [10].



На примере реакции ГФА с триметилсилиловыми эфирами енолов изучены каталитические эффекты кислот Льюиса. В присутствии SnCl₄ и TiCl₄ взаимодействие наблюдается при -45°C. После гидролиза реакционной смеси выделены соответствующие кетоны [25].

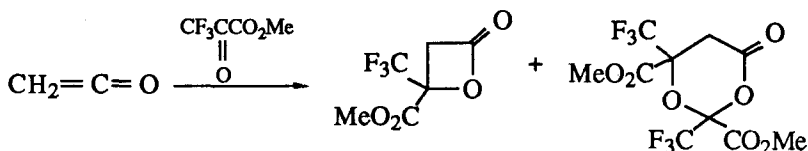


Кетен в отличие от кетеналей образует с полифторкетонами стабильные [2 + 2]-циклоаддукты. 2-Оксетаноны получены с препаративным выходом из перфторциклобутанона [119], нитропентафторацетона [122], ГФА [123], 1,3-дихлортетрафторацетона [124].

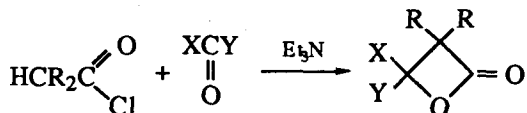


X = Y = - (CF₂)₃ -, CF₃, CF₂Cl; X = CF₃, Y = CF₂NO₂.

При пропускании кетена в раствор МТФП в диэтиловом эфире получена смесь 2-оксетанона и продукта 1,4-диполярного присоединения [125].

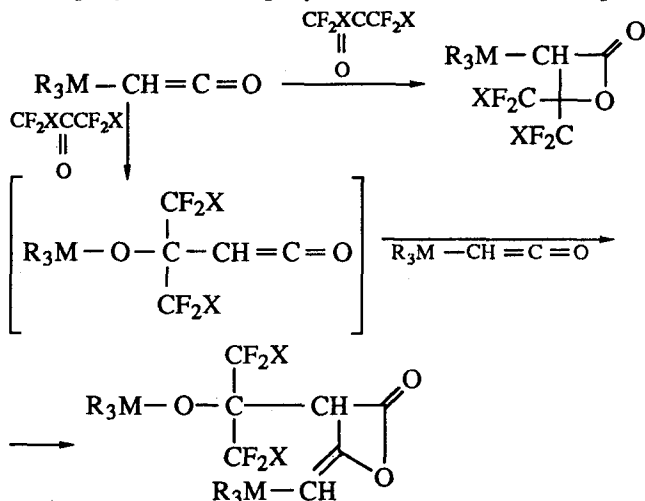


На примере реакций 1,1,3-трифтор-1,3,3-трихлорацетона и МТФП показана возможность образования 2-оксетанонов из получающихся *in situ* кетена [126] и дихлоркетена [110] соответственно.



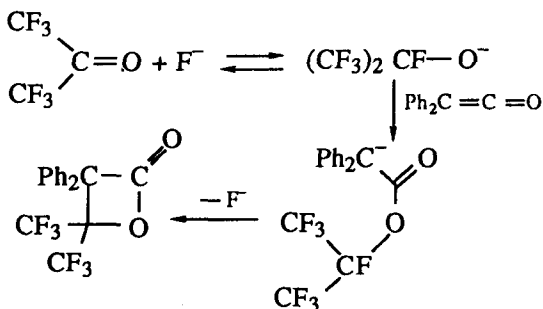
R = H, X = CF₂Cl, Y = CFCl₂; R = Cl, X = CF₃, Y = CO₂Me.

Органосилил-, гермил- и станилзамещенные кетены также взаимодействуют с ГФА и 1,3-дихлортетрафторацетоном с образованием 2-оксетанонов [127]. Одновременно выделены продукты циклизации исходных кетенов с промежуточными кетенами, образующимися в результате ионного [2 + 2]-присоединения

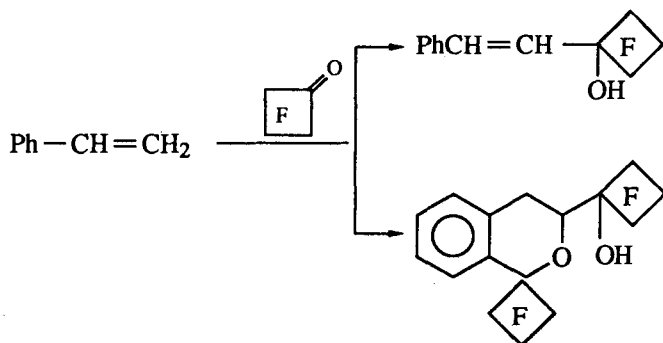


X = F, Cl; R₃M = SiMe₃, GeCl₂Me, Sn(*n*-Bu)₃.

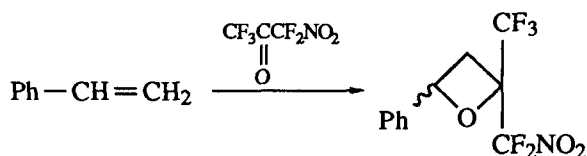
Стерические эффекты двух фенильных групп дифенилкетена препятствуют его реакции с ГФА даже при 100°C. 2-Оксетанон с препаративным выходом удалось получить лишь в условиях нуклеофильного катализа [128].



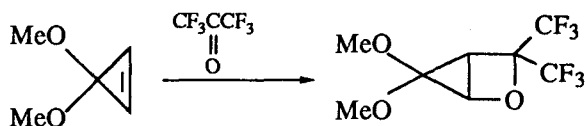
Со слабо поляризованной связью $C=C$ рассматриваемые реакции вступают только наиболее электрофильные полифторкетоны. Так, перфторциклобутанон при $20^\circ C$ образует продукт ионного $[2 + 2]$ -присоединения со стиролом [11], а при избытке кетона получен изохроман.



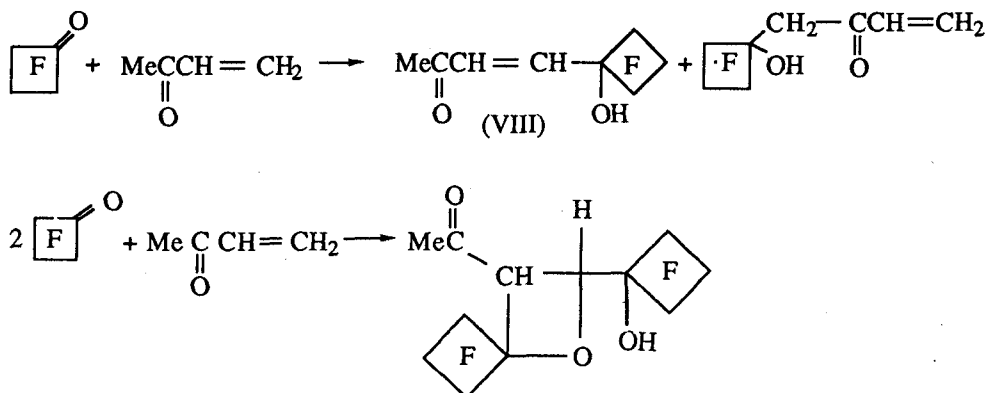
Нагреванием смеси нитропентафторацетона и стирола в течение 10 ч при $100^\circ C$ с выходом 37% получен соответствующий оксетан [129].



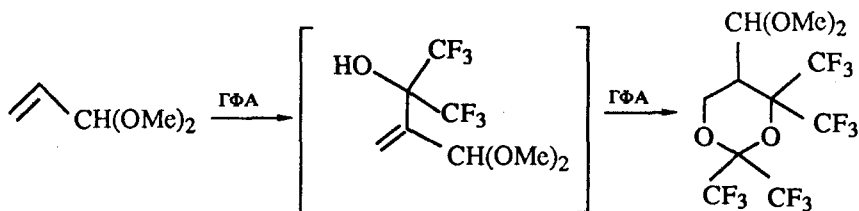
Гексафторацетон в аналогичных условиях инициирует полимеризацию стирола [65]. Однако с напряженным диметилкеталем циклопропенона при $20^\circ C$ получен $[2 + 2]$ -циклоаддукт [130].



Электронодефицитные α, β -непредельные альдегиды, кетоны, эфиры и нитрилы α, β -непредельных кислот вводили в реакции с полифторкетонами в жестких условиях либо в присутствии катализатора. Перфторциклобутанон при $100^\circ C$ с метилвинил-кетоном образует смесь веществ, из которых идентифицированы кетол и продукт аномального ионного $[2 + 2]$ -присоединения (VIII). При избытке перфторциклобутанона выделен также оксетан; генетическое родство оксетана и соединения (VIII) доказано реакцией последнего с полифторкетонами [11].

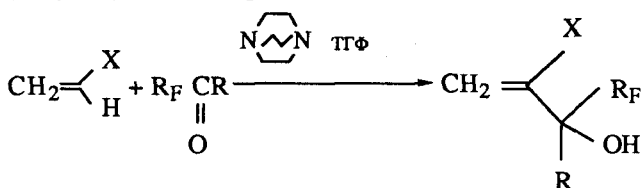


В реакции диметилацетала акролеина с ГФА при 150°C с выходом 9% выделен 1,3-диоксан, образование которого можно представить схемой [131].



[2 + 2]-Присоединение ГФА в этом случае происходит в соответствии с поляризацией связи C=C.

В соответствии с поляризацией связи C=C происходит также присоединение ГФА, МТФП, 1,3-дихлортетрафторацетона и бромпентафторацетона к акрилатам, акрилонитрилу, акролеину в присутствии 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октана (ДАБЦО) [132].



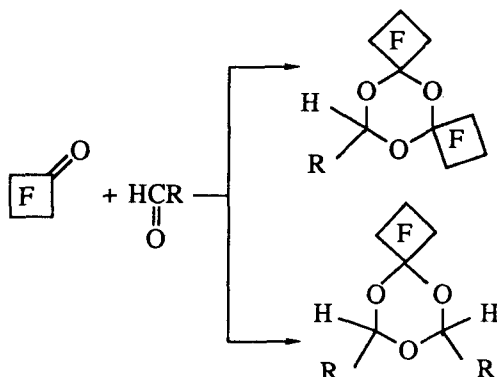
$R = R_F = CF_3, CF_2Cl$; $R_F = CF_3, R = CO_2Me$;

$R_F = CF_3, R = CF_2Br$; $X = CO_2Et, CN, CHO, COMe$.

Из нефторированных карбонильных соединений только ДЭОМ гладко вступает в это превращение (так называемую реакцию Бейлиса–Хиллмана) [133]. В более жестких условиях происходит присоединение алифатических и ароматических альдегидов [134]. Механизм реакции Бейлиса–Хиллмана включает присоединение ДАБЦО по β -положению α, β -непредельной системы и взаимодействие карбонильного соединения по генерированному анионному центру в α -положении к электроноакцепторной группе [135].

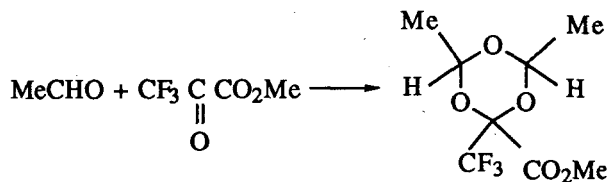
2. [2 + 2]-Присоединение по гетеросвязям C=Y и X=Y

При охлаждении или обычной температуре полифторкетоны взаимодействуют с алифатическими и ароматическими карбонильными соединениями. Первично образующиеся при этом цвитгер-ионы стабилизируются 1,4-диполярным присоединением либо к полифторкетону, либо к нефторированному карбонильному соединению с образованием 1,3,5-триоксанов. Например, из перфторциклобутанона и ароматических альдегидов, а также из некоторых кетонів образуются преимущественно циклоаддукты состава 2:1, а с алифатическими альдегидами – состава 1:2 [136].



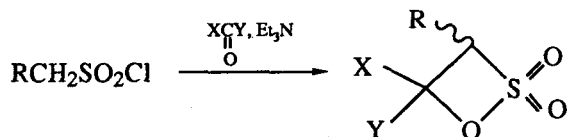
$R = Ar, Alk$.

Метилтрифторпируват с ацетальдегидом при 20°C дает исключительно циклоаддукт состава 1:2 [110].



Побочными продуктами реакций полифторкетонов с алифатическими альдегидами являются стабильные альдоли, содержание которых возрастает с увеличением длины алифатической цепи. Способные к енолизации кетоны с перфторциклобутаном образуют преимущественно стабильные кетоны [11]. Этот процесс является единственным в случае ГФА и МТФП [137–140]. Гексафторацетон инициирует полимеризацию смеси ацетона с формальдегидом даже при –78°C [141].

Сульфены в процессе генерации из алкансульфонилхлоридов и Et₃N при 20°C образуют β-сультоны с МТФП, хлорпентафтор- и 1,3-дихлортетрафторацетонами [110, 142–145].

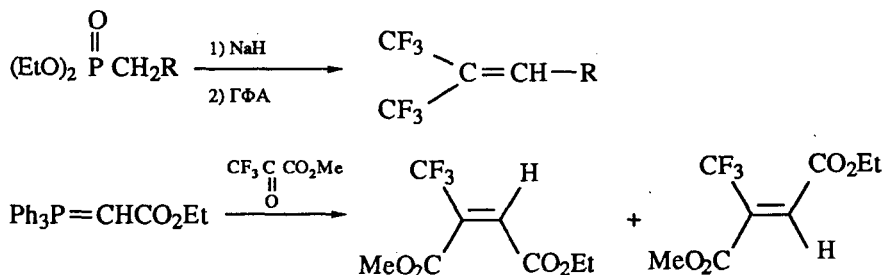


R = H, Cl; X = Y = CF₂Cl; R = H, X = CF₃, Y = CF₂Cl;

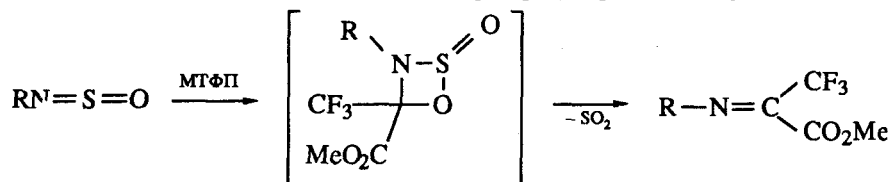
R = H, X = CF₃, Y = CO₂Me.

Гексафторацетон, проявляющий сильное дегидрирующее действие в отношении Et₃N [146, 147], в подобных реакциях дает сложные смеси веществ.

Обширные сведения о реакциях ГФА с непредельными элементоорганическими и металлоорганическими соединениями обобщены в обзоре [8]. В последнее время появились новые сведения об использовании полифторкетонов в реакциях Виттига и Хорн-Эммонса [148–150].



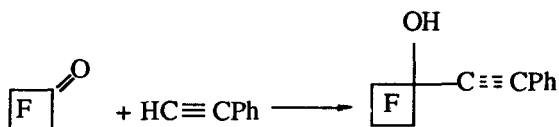
Реакции [2 + 2]-циклоприсоединения – распада полифторкетонов с изоцианатами и тионилиминами обсуждены в обзорах, посвященных химии иминов полифторкетонов [43, 45]. Следует отметить, что МТФП, в отличие от ГФА [151], вступает в реакцию с тионилиминами в отсутствие катализатора при умеренном нагревании [152].



R = Ph, C₆H₅, COMe.

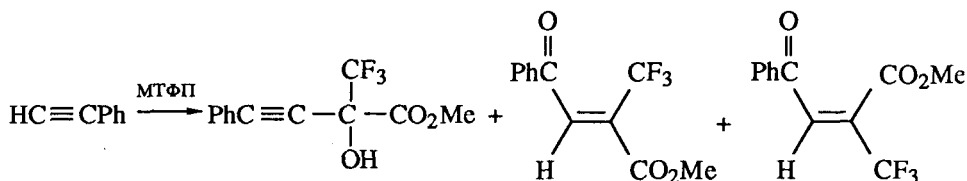
3. Присоединение по связи $C \equiv C$

Терминальные алкины, не содержащие пропаргильной связи CH , и полифторкетоны образуют либо продукты реакции Фаворского (третичные ацетиленовые спирты), либо $[2 + 2]$ -циклоаддукты (оксетены), электроциклический распад которых приводит к α, β -непредельным карбонильным соединениям. Так, фенилацетилен с перфторциклобутаном уже при $0^\circ C$ дает только ацетиленовый спирт [11].



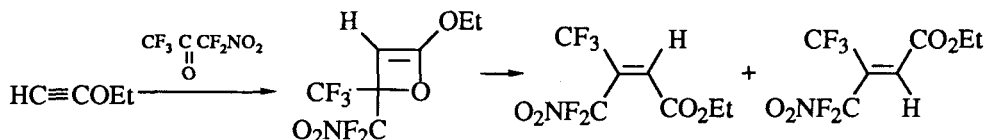
Следует отметить, что нефторированные кетоны вступают в реакцию Фаворского только в присутствии сильных оснований [153].

Взаимодействие МТФП с фенилацетиленом медленно при $20^\circ C$ и быстро при температуре выше $60^\circ C$ приводит к смеси ацетиленового спирта и Z/E -изомеров α -трифторметил- β -бензоилакрилатов [110].

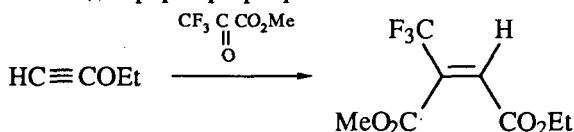


Продукты этой реакции выделены в чистом виде и показано, что они неспособны к взаимопревращению даже в жестких условиях и, следовательно, образуются кинетически независимыми путями.

Реакции этоксиацетилена с ГФА [154] и нитропентафторацетоном [111] при охлаждении приводят к оксетенам, которые при $20^\circ C$ перегруппировываются в замещенные акрилаты. С нитропентафторацетоном получена смесь Z/E -изомеров.

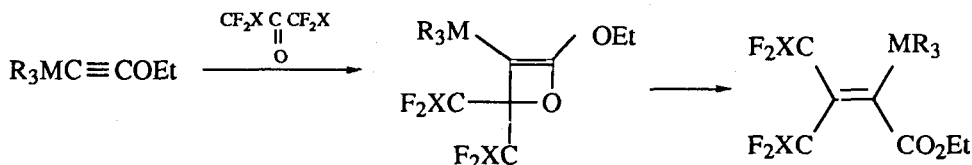


Метилтрифторпируват взаимодействует с этоксиацетиленом с образованием исключительно диэфира трифторметилмаленной кислоты [110].



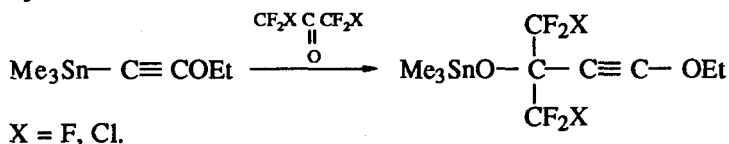
Образование оксетена в условиях реакции ($20^\circ C$) зафиксировать не удалось.

Достаточно стабильные оксетены выделены в реакции полифторкетонов с триметилсилилированным и триметилгермиллированным этоксиацетиленом [155]. При $20^\circ C$ триметилсилилированный оксетен превращается в акрилат через 2 мес, а при $100^\circ C$ – за 0,5 ч.

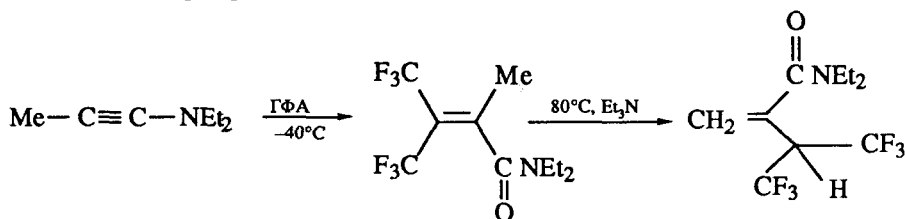


$X = \text{F}, \text{Cl}; \text{MR}_3 = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SiEt}_3, \text{GeEt}_3$.

Побочным продуктом реакции полифторкетонов с триметилгермилированным этоксиацетиленом является гермилированный ацетиленовый спирт, т.е. продукт внедрения полифторкетона по связи C—Ge; этот процесс оказался единственным при взаимодействии 1,3-дихлортетрафторацетона с 1-триметилстаннил-2-этоксиацетиленом [155].



Взаимодействие 1-диэтиламино-1-пропина с ГФА имеет место уже при -40°C и приводит к продукту раскрытия оксетена, который при нагревании в присутствии Et_3N претерпевает прототропную перегруппировку в диэтиламид α -гексафторизопропилакриловой кислоты [156].



Промежуточный оксетен в этой реакции не зафиксирован. Следует отметить, что наличие пропаргильной связи CH в 1-диэтиламино-1-пропине не приводит в данном случае к конкурирующему процессу – ен-реакции, поскольку продукт раскрытия оксетена выделен с количественным выходом.

Полифторкетоны (обычно гексафторацетон) рассматривают как пример высокоэлектрофильных кетонов, энергично взаимодействующих с водой, спиртами и аминосоединениями с образованием стабильных гидратов, полукеталей и полуаминалей или полуамидалей. Это свойство является общим для высокоэлектрофильных карбонильных соединений. Оно присуще некоторым альдегидам (формальдегид, хлораль, фтораль) и кетонам с электроноакцепторными заместителями (мезоксалаты, некоторые 1,2-ди-, 1,2,3-трикетоны и др.).

В настоящем обзоре рассматривается еще одна особенность полифторкетонов – их необычно высокое сродство к сопряженным и несопряженным π -системам атомов донорного типа, в связи с чем они при охлаждении или при обычной температуре вступают в некатализируемое $[2 + 4]$ -циклоприсоединение, ен-реакцию и $[2 + 2]$ -присоединение. Негалогенированные алифатические кетоны этими свойствами либо не обладают, либо проявляют их в крайне жестких условиях. Даже высокоэлектрофильные нефторированные кетоны взаимодействуют с непредельными соединениями при повышенной температуре (более 100°C) или в присутствии катализатора.

В последнее время показано, что реакции полифторкетонов с непредельными соединениями при определенных условиях высокоселективны. Они осуществляются региоспецифично, отличаются высокой стереоселективностью, а в ряде случаев приводят к единственному стереоизомеру. Это определяет перспективы их дальнейшего изучения с целью создания эффективных методов функционализации непредельных соединений.

Сравнение поведения гексафторацетона, метилтрифторпирувата и диэтилоксомалоната в реакциях с непредельными соединениями привело к заключению, что указанная особенность свойств полифторкетонов обусловлена более низким уровнем и значительно более высокой асимметрией их акцепторной НСМО. Такое строение НСМО полифторкетонов определяется взаимными эффектами атома кислорода кетогруппы и группы CF_3 . При этом замена одной из карбалоксильных групп диэтилоксомалоната на CF_3 -группу приводит к качественно новому электронному состоянию связи $\text{C}=\text{O}$,

Особенности электронного состояния связи $C=O$ полифторкетонов определяют высокие вклады зарядовых взаимодействий в формирование переходных состояний их реакций с непредельными соединениями. Этим обусловлено высокое сродство полифторкетонов к поляризованным непредельным соединениям донорного типа. Среди рассмотренных в статье реакций особый интерес с точки зрения теории реакционной способности представляет серия зарядово-контролируемых процессов, реализующихся экзотермично или с низким энергетическим барьером, отличающихся региоспецифичностью и высокой стереоселективностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. The Chemistry of the Carbonyl Group. Pt 1. / Ed. S. Patai. London etc.: Intersci. Publ., 1966. 1027 p.
2. The Chemistry of the Carbonyl Group. Pt 2. / Ed. J. Zabicky. London etc.: Intersci. Publ., 1970. 428 p.
3. House H.O. Modern Synthetic Reactions. Menlo Park etc.: Benjamin, 1972. 856 p.
4. Krespan C.G., Middleton W.J. // Fluorine Chem. Rev. 1967. V. 1. P. 145.
5. Gambaryan N.P., Rokhlin E.M., Zeifman Yu.V. et al. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1966. V. 5. P. 947.
6. Hudlicky M. Chemistry of Organic Fluorine Compounds. New York; Chichester: Halsted Press; Ellis Horwood, 1976. 903 p.
7. The Chemistry of α -Haloketones, α -Haloaldehydes and α -Haloimines / Ed. S. Patai. Chichester etc.: Wiley, 1988. 412 p.
8. Witt M., Dhathathiyar K.S., Roesky H.W. // Adv. Inorg. Chem. 1986. V. 30. P. 223.
9. Weinreb S.M., Staib R.R. // Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 3087.
10. England D.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 2205.
11. Пат. 3140298 США // С.А. 1963. V. 61. P8203f.
12. Linn W.J. // J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 3111.
13. Мартынов Б.И., Ланцева Л.Т., Дяткин Б.Л. // Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. С. 2282.
14. Зейфман Ю.В., Гамбарян Н.П., Кнунянц И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. С. 1472.
15. Голубев А.С., Галахов М.В., Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // Там же. 1991. С. 141.
16. Шермолович Ю.Г., Пазенко С.В., Слюсаренко Е.И., Марковский Л.Н. // Журн. орган. химии. 1990. Т. 26. С. 2213.
17. Taylor D.R., Wright D.B. // J. Chem. Soc. Perkin Trans Pt 1. 1973. P. 956.
18. De Smet A., Anteunis M. // Bull. Soc. chim. belg. 1974. V. 83. С. 467.
19. Lee Ch.B., Newman R.J.J., Taylor D.R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt 1. 1978. P. 1161.
20. Симонян Л.А., Гамбарян Н.П., Петровский П.В., Кнунянц И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 370.
21. Голубев А.С., Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 127.
22. Солохонок В.А., Роженко А.Б., Бутович И.А., Кухарь В.П. // Журн. орган. химии. 1990. Т. 26. С. 2051.
23. Abel E.W., Rowley R.J. // J. Organometal. Chem. 1975. V. 84. P. 199.
24. Bonjouklian R., Ruden R.A. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 4095.
25. Ishihara T., Shinjo H., Inoue Y., Ando T. // J. Fluorine Chem. 1983. V. 22. P. 1.
26. Пат. 4190730 США // С.А. 1980. V. 93. P25900b.
27. Gleiter R., Schang P., Block M. et al. // Chem. Ber. 1985. B. 118. S. 2127.
28. Achmatowicz O., Zamoyski A. // Roczn. Chem. 1961. V. 35. P. 1251.
29. Achmatowicz O., Jr., Jurczak J., Pyrek J.S. // Tetrahedron. 1976. V. 32. P. 2113.
30. Salomon R.G., Roy S., Salomon M.F. // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. P. 769.
31. Knapp S., Levorse A.T., Potenza J.A. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 4773.
32. Potthoff B., Breitmaier E. // Chem. Ber. 1986. B. 119. S. 2059.
33. Potthoff B., Breitmaier E. // Ibid. 1986. B. 119. S. 3204.
34. Gotthardt H., Schenk K.-H. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1985. V. 24. P. 608.
35. Keana J.F.W., Eckler P.E. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 2850.
36. Schmidt R.R. // Accounts Chem. Res. 1986. V. 19. P. 250.
37. Danishefsky S.J., De Ninno M.P. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1987. V. 26. P. 15.
38. Maruoka K., Itoh T., Shirasaka T., Yamamoto H. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 310.

39. Terada M., Mikami K., Nakai T. // *Tetrahedron Lett.* 1991. V. 32. P. 935.
40. Kirby A.J., Ryder H. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I.* 1990. P. 617.
41. Belandry J., Lardry N.L., Pare J.R.J., Jankowski K. // *J. Org. Chem.* 1982. V. 47. P. 3649.
42. Фокин А.В., Коломиец А.Ф., Крелевец А.А. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1978. С. 976.
43. Осипов С.Н., Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // *Успехи химии.* 1992. Т. 62. С. 6.
44. Burger K., Huber E., Schoentag W., Partschi H. // *Chem.-Ztg.* 1986. B. 110. P. 79.
45. Фокин А.В., Коломиец А.Ф., Васильев Н.В. // *Успехи химии.* 1984. Т. 53. С. 398.
46. Quimpere M., Jankowski K. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987. P. 676.
47. Bulman Page Ph.C., Williams P.H., Collington E.W., Finch H. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987. P. 756.
48. Пат. 3197480 США // С.А. 1965. V. 63. P13216b.
49. Никишин Г.И., Глуховцев В.Г., Ильин Ю.В., Игнатенко А.В. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1982. С. 447.
50. Гаврилова С.П., Глуховцев В.Г., Никишин Г.И. и др. // *Журн. орган. химии.* 1990. Т. 26. С. 2416.
51. Голубев А.С., Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1989. С. 2369.
52. Соломонок В.А., Кухарь В.П. // *Журн. орган. химии.* 1990. Т. 26. С. 419.
53. Jenner G., Papadopoulos M., Yurczak J., Kozluk T. // *Tetrahedron Lett.* 1984. V. 25. P. 5747.
54. Yurczak J., Belniak S., Chmielewski M. et al. // *J. Org. Chem.* 1989. V. 54. P. 4469.
55. Hoffmann H.M.R. // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1969. V. 8. P. 556.
56. Song Z., Beak P. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 8126.
57. Stephenson L.M., Grdina M.J., Orfanopoulos M. // *Accounts Chem. Res.* 1980. V. 13. P. 419.
58. Seymour C.A., Greene F.D. // *J. Org. Chem.* 1982. V. 47. P. 5226.
59. Mikami K., Terada M., Nakai T. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 3949.
60. Barlow M.G., Haszeldine R.N., Murray K.W. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt 1.* 1980. P. 1960.
61. Münsterer H., Kresze G., Brechbiel M., Kwart H. // *J. Org. Chem.* 1982. V. 47. P. 2677.
62. Gill G.B., Kirolos K.S. // *Tetrahedron Lett.* 1982. V. 23. P. 1399.
63. Benner J.P., Gill G.B., Parrott S.J., Wallace B. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt 1.* 1984. P. 291.
64. Гамбарян Н.П., Рохлина Е.М., Зейфман Ю.В. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1965. С. 1466.
65. Adelman R.L. // *J. Org. Chem.* 1968. V. 33. P. 1400.
66. Пат. 625425 Бельгия // С.А. 1963. V. 59. P11335g.
67. Пат. 3444148 США // С.А. 1969. V. 71. P50653b.
68. Urry W.H., Niu J.H.Y., Lundsted L.G. // *J. Org. Chem.* 1968. V. 33. P. 2302.
69. Соломонок В.А., Хоткевич А.Б., Красуцкий П.А. // *Журн. орган. химии.* 1991. Т. 27. С. 746.
70. Kobayashi Y., Nagai T., Kumadaki I. // *Chem. Pharm. Bull.* 1984. V. 32. P. 5031.
71. Gilbert E.E. // *Can. J. Chem.* 1970. V. 48. P. 730.
72. Golubev A.S., Kolomiets A.F., Fokin A.V. // *J. Fluorine Chem.* 1989. V. 45. P. 158.
73. Martin J.C., Perozzi E.F. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1974. V. 96. P. 3155.
74. Howard E.G., Sargeant P.B., Krespan C.G. // *Ibid.* 1967. V. 89. P. 1422.
75. Newallis P.E., Lombardo P. // *J. Org. Chem.* 1965. V. 30. P. 3834.
76. Shaw A.W., Griffith J.R. // *J. Fluorine Chem.* 1980. V. 15. P. 471.
77. Tanquary A.C., Burks R.E., Jr., Jackson M.V. // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1975. V. 13. P. 119.
78. Пат. 3409679 США // С.А. 1969. V. 70. P19576j.
79. Mikhailov B.M., Bubnov Yu.N., Tsyban' A.V., Grigoryan M.Sh. // *J. Organometal. Chem.* 1978. V. 154. P. 131.
80. Achmatowicz O., Achmatowicz O., Jr. // *Roc. Chem.* 1962. V. 36. P. 1791.
81. Пат. 3253019 США // С.А. 1966. V. 65. P3754e.
82. Achmatowicz O., Jr., Szymoniak J. // *J. Org. Chem.* 1980. V. 45. P. 1228.
83. Achmatowicz O., Jr., Szymoniak J. // *Ibid.* 1980. V. 45. P. 4774.
84. Stephenson L.M., Orfanopoulos M. // *Ibid.* 1981. V. 46. P. 2200.
85. Salomon M.F., Pardo S.N., Salomon R.G. // *Ibid.* 1984. V. 49. P. 2446.
86. Inagaki S., Fukui K. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1975. V. 97. P. 7480.
87. Gordon A.S. // *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. P. 1357.

88. Kwart H., Brechbiel M.W. // J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 3353.
89. Jenner G., Ben Salem R., El'yanov B., Gonikberg E.M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1989. P. 1671.
90. Olah G.A., Pittman Ch.U., Jr. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 3310.
91. Кнунянц И.Л., Дяткин Б.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1962. С. 355.
92. Nagai T., Kumadaki I., Miki T. et al. // Chem. Pharm. Bull. 1986. V. 34. P. 1546.
93. Pattison V.A. // J. Org. Chem. 1969. V. 34. P. 3650.
94. Пат. 4004073 США // С.А. 1977. V. 86. P122006с.
95. Пат. 4041229 США // С.А. 1977. V. 87. P152882у.
96. Климова Е., Трешова Е., Арбузов Ю. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 180. С. 865.
97. Dolbier W.R., Jr., Dai S.-H. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971. P. 166.
98. Dai S.-H., Dolbier W.R., Jr. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 3953.
99. Пат. 3284516 США // С.А. 1967. V. 66. P10568н.
100. Брель В.К., Додонов М.В., Пушин А.Н., Мартынов И.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 933.
101. Пат. 3184481 США // С.А. 1965. V. 63. P6977а.
102. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971. 308 с.
103. Houk K.N. // Accounts Chem. Res. 1975. V. 8. P. 361.
104. Hofstraat R.G., Scheeren H.W., Nivard R.J.F. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I. 1985. P. 561.
105. Scheeren J.W. // Recl. trav. chim Pays-Bas. 1986. V. 105. P. 71.
106. Epiotis N.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 1191.
107. Эпиотис Н. // Структурная теория органической химии. М.: Мир, 1981. С. 65.
108. Пазенок С.В., Солошонок В.А., Ягупольский Л.М. // Химия гетероцикл. соединений. 1990. С. 132.
109. Свиридов В.Д., Чкаников Н.Д., Галахов М.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 1405.
110. Голубев А.С., Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // VI Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений: Тез. докл. Новосибирск, 1990. С. 18.
111. Аветисян Э.А., Симонян Л.А., Гамбарян Н.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 2742.
112. Зайцева Г.С., Ливанцова Л.И., Новикова О.П. и др. // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. С. 1395.
113. Ливанцова Л.И., Зайцева Г.С., Бауков Ю.И. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 708.
114. Mattay J., Vuchkretter K. // Heterocycles. 1988. V. 27. P. 2153.
115. Гамбарян Н.П., Симонян Л.А., Петровский П.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. С. 918.
116. Пат. 3164610 США // С.А. 1965. V. 62. P7727d.
117. Пат. 3253043 США // С.А. 1966. V. 65. P5367b.
118. Пат. 3284509 США // С.А. 1967. V. 66. P28394t.
119. Пат. 3040058 США // С.А. 1962. V. 57. P15074h.
120. Пат. 3417102 США // С.А. 1969. V. 70. P47280b.
121. Караханов Э.А., Лысенко С.В., Ковалева Н.Ф. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1982. Т. 23. С. 159.
122. Кнунянц И.Л., Фокин А.В., Комаров В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 466.
123. Кнунянц И.Л., Чебурков Ю.А. // Изв. АН СССР. ОХН. 1960. С. 466.
124. Пат. 3474164 США // С.А. 1970. V. 72. P21337s.
125. Кнунянц Г.С., Гамбарян И.Л., Гамбарян Н.П., Тюленева В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. С. 2662.
126. Зайцева Г.С., Ливанцова Л.И., Орлова Н.А. и др. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 2076.
127. Зайцева Г.С., Ливанцова Л.И., Беккер Р.А. и др. // Там же. 1983. Т. 53. С. 2068.
128. Zubovics Z., Ishikawa N. // J. Fluorine Chem. 1976. V. 8. P. 43.
129. Дьяченко И.А., Лившиц Б.Р., Гамбарян Н.П. и др. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1966. Т. 11. С. 590.
130. Albert R.M., Butler G.B. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 674.
131. Braun R.A. // Ibid. 1966. V. 31. P. 2303.
132. Golubev A.S., Kolomiets A.F., Fokin A.V. // J. Fluorine Chem. 1991. V. 54. P. 273.
133. Basavaiah D., Gowriswari V.V.L. // Synth. Commun. 1989. V. 19. P. 2461.
134. Drewes S.E., Roos G.H.P. // Tetrahedron. 1988. V. 44. P. 4653.

135. Hoffmann H.M.R., Rabe J. // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1983. V. 22. P. 795.
136. Пат. 2996518 США // С.А. 1962. V. 56. P1467a.
137. Симонян Л.А., Гамбарян Н.П., Кнулянц И.Л. // *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. Менделеева.* 1966. С. 467.
138. Пат. 3627847 США // С.А. 1972. V. 76. P59188q.
139. Пат. 3662071 США // С.А. 1972. V. 77. P126212d.
140. Голубев А.С., Галахов М.В., Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1989. С. 2127.
141. Colomb H.O., Bayley F.E., Jr, Lundberg R.D. // *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* 1978. V. 16 P. 507.
142. Norell J.R. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969. P. 1291.
143. Truce W.E., Liu L.K. // *Chem. Ind.* 1969. V. 14. P. 457.
144. Пат. 3895044 США // С.А. 1975. V. 83. P131135j.
145. Hanefeld W., Kluck D. // *Arch. Pharm.* 1981. V. 314. P. 799.
146. Гамбарян Н.П., Кнулянц И.Л. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1965. С. 722.
147. Кайтмазова Г.С., Гамбарян Н.П., Рохлин Е.М. // *Успехи химии.* 1989. Т. 63. С. 2011.
148. Abele H., Haas A., Lieb M. // *Chem. Ber.* 1986. B. 119. S. 3502.
149. Abele H., Haas A., Lieb M. // *J. Fluorine Chem.* 1989. V. 45. P. 123.
150. Соломонок В.А., Ягупольский Ю.Л., Кухарь В.П. // *Журн. орган. химии.* 1989. Т. 25. С. 2523.
151. Зейфман Ю.В., Тер-Габриэлян Е.Г., Дельцова Д.П., Гамбарян Н.П. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1979. С. 396.
152. Голубев А.С., Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // Там же. 1990. С. 2461.
153. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. // *Именные реакции в органической химии.* М.: Химия, 1976. 411 с.
154. Middleton W.J. // *J. Org. Chem.* 1965. V. 30. P. 1307.
155. Бауков Ю.И., Зайцева Г.С., Ливанцова Л.И. и др. // *Журн. общ. химии.* 1981. Т. 51. С. 1304.
156. Burger K., Schickaneder H., Meffert A. // *Z. Naturforsch.* 1975. B. 30B. S. 622.

Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН

Дата поступления
15.04.1992 г.

POLYFLUOROKETONES IN THE REACTIONS WITH UNSATURATED COMPOUNDS

Golubev A.S., Kolomiets A.F., Fokin A.V.

The data on the reactions of polyfluoroketones with alkenes, alkynes, 1,2- and 1,3-dienes and some other unsaturated compounds were summarized. Comparisons of properties of polyfluoroketones and diethyloxomalonate were made. Peculiarity of dienophilic, enophilic and 1,2-dipolarophilic properties of polyfluoroketones were discussed.

The bibliography includes 156 references.