

Фосфорсодержащие нуклеофилы в реакциях с полифторированными органическими соединениями

Г.Г.Фурин

*Новосибирский институт органической химии
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 9, факс (383-2) 35-4752*

В обзоре суммированы новые экспериментальные данные по реакциям фосфорсодержащих нуклеофилов (трифенилfosфин, триалкилfosфины, триалкилфосфиты, гексаэтилтриамидофосфит и т.д.) с перфторированными олефинами, ароматическими и гетероциклическими соединениями, приводящим к веществам как содержащим атом фосфора, так и без него. Показано, что при взаимодействии гексаэтилтриамидофосфита и триалкилфосфинов с полифторорганическими соединениями и перфторолефинами образуются фосфораны, разложение которых сопровождается генерацией арильных и алкенильных анионов. Рассмотрены реакции этих анионов с С-электрофилами и соединениями, имеющими подвижные атомы галогена. Кроме того анализируются пути протекания реакций Арбузова в ряду ненасыщенных перфторированных соединений. Показаны возможности использования этих реакций в органическом синтезе.

Библиография — 120 ссылок.

Оглавление

I. Введение	267
II. Реакции Р-содержащих нуклеофильных реагентов с ненасыщенными перфторированными соединениями	268
III. Р-Нуклеофильные реагенты как синтоны в синтезе перфторированных органических соединений, не содержащих атомов фосфора	277
IV. Заключение	281

I. Введение

Интерес исследователей к химии фосфорорганических соединений объясняется их высокой реакционной способностью и уникальным набором свойств, делающим эти вещества цennыми объектами теоретических исследований и придающим им большую практическую значимость.¹ Однако фосфорорганические соединения, содержащие полифторированные алкильные и арильные заместители, стали интенсивно изучать лишь в последнее время. Принимая во внимание взаимное влияние атомов фтора и фосфора на свойства всей молекулы, можно предположить, что такие соединения будут обладать рядом интересных свойств.

Методы получения фосфорорганических соединений базируются на реакциях нуклеофильного замещения атомов фтора в ненасыщенных фторорганических соединениях под действием Р-нуклеофилов (соединения трехвалентного фосфора). При этом возможны три типа превращений: 1) реакции замещения, протекающие без изменения валентности атома фосфора (происходит обычный обмен одного из заместителей у атома фосфора на перфторированный); 2) реакции замещения, сопровождающиеся окислением атома фосфора (образуются фосфониевые соли, фосфораны и эфиры фосфиновой и фосфоновой кислот, в которых атом

фосфора находится в пяти- и четырехкоординированном состоянии); 3) реакции, в которых соединения трехкоординированного фосфора выполняют роль синтона, причем конечными продуктами таких реакций являются соединения с новой С—С-связью, не содержащие атома фосфора. Если первые два типа превращений давно известны и хорошо изучены для широкого круга Р-нуклеофилов, то третий тип превращений характерен именно для полифторированных соединений. Он стал одним из методов синтетической органической химии, используемых для введения в молекулу различных перфторуглеродных группировок. Уже сейчас можно отметить, что у этого направления большое будущее.

Введение атома фтора в фосфорорганические соединения открывает широкие возможности как для синтеза биологически активных соединений, так и для выявления взаимосвязи между химическим строением и свойствами этого класса соединений. В настоящее время этап накопления экспериментального материала по синтезу этого класса соединений можно считать завершенным, и сейчас главное внимание следует сконцентрировать на изучении их строения, реакционной способности и механизмов реакций. Ряд экспериментальных данных по реакциям триэтилфосфита с перфторизобутиленом и полифторароматическими соединениями суммирован в обзорах.²⁻⁴ В то же время вопросам реакционной способности других Р-нуклеофилов в реакциях с полифторорганическими соединениями в литературе уделено недостаточно внимания. Вместе с тем биологическая активность и уникальные свойства материалов на базе фосфорсодержащих фосфорорганических соединений создают основу для их практического использования, в силу чего систематизация и анализ накопленного обширного мате-

Г.Г.Фурин. Доктор химических наук, заведующий лабораторией фторсодержащих элементоорганических соединений НИОХ СО РАН

Дата поступления 1 июля 1992 г.

риала являются актуальными и появление обзора на эту тему должно стимулировать дальнейшие исследования в этом направлении.

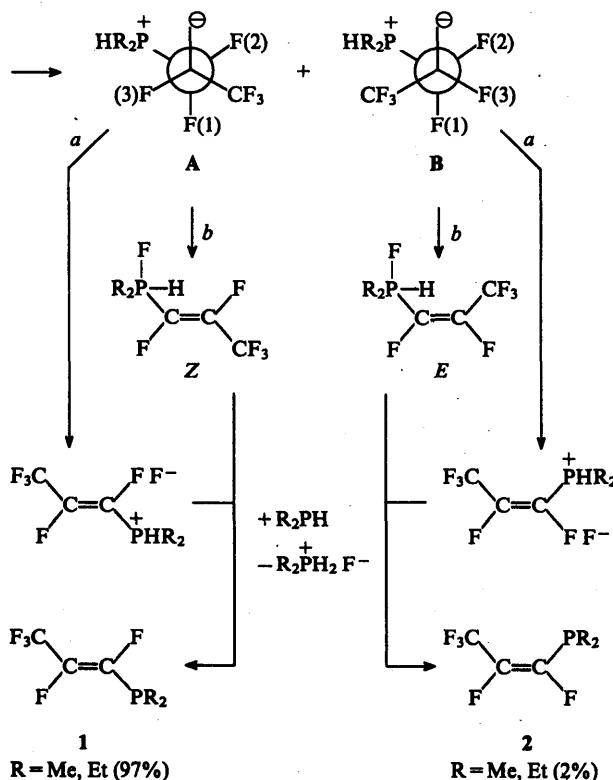
В основе расположения материала лежит характер Р-нуклеофильного реагента, поскольку именно он вносит существенные различия в поведение перфторированных соединений и определяет характер образующихся продуктов.

II. Реакции Р-содержащих нуклеофильных реагентов с ненасыщенными перфторированными соединениями

Нуклеофильные реакции производных трехвалентного фосфора относятся к числу наиболее важных и разнообразных в химии фосфорорганических соединений. Одной из наиболее широко применяемых является реакция триалкилфосфитов и диалкилфосфонитов с алкилгалогенидами и другими алкилирующими агентами, сопровождающаяся образованием эфиров фосфоновой и фосфиновой кислот.⁵ В силу высокой электроотрицательности атома фтора введение его в органическую молекулу существенным образом влияет на зарядовые характеристики атома углерода, увеличивая его положительный заряд.³ Для таких соединений становится характерными реакции нуклеофильного замещения, при этом характер образующихся продуктов существенно зависит от структуры исходного соединения.

1. Реакции с триалкил-, диалкил- и трифенилфосфинами

Известно, что соединения трехвалентного фосфора, обладая высокой нуклеофильностью, легко взаимодействуют с веществами, в состав которых входят электроотрицательные атомы галогенов, серы, кислорода. В соответствии с нуклеофильностью фосфины по своей реакционной способности располагаются в следующий ряд: $\text{Ph}_3\text{P} >$

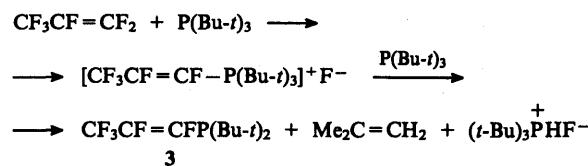


$\text{Ph}_2\text{POEt} > \text{PhP(OEt)}_2 > \text{P(OEt)}_3$. При действии фосфинов и фосфитов на галогенсодержащие соединения могут образовываться соединения двух типов, в которых атом фосфора либо сохраняет свою валентность (новые фосфины и фосфиты), либо изменяет на большую (например, фосфораны). Рассмотрим реакции, протекающие с сохранением валентности у атома Р.

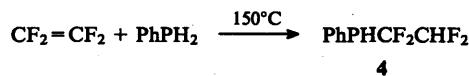
Авторы работ^{6,7} показали, что гексафтормолилен реагирует с диалкилфосфинами R_2PH , давая перфторпропенильные производные и фторид фосфония $\text{R}_2\text{P}^+\text{H}_2\text{F}^-$. Реакция протекает через промежуточное образование двух 1,3-бетанов за счет нуклеофильной атаки атома С(1) атомом фосфора. Промежуточный интермедиат А энергетически более выгоден по сравнению с В из-за уменьшения в нем стерических препятствий, создаваемых объемистыми группами CF_3 и PR_2H .

Стабилизация интермедиатов А и В может осуществляться двумя путями: либо за счет миграции иона F(1) (путь a), находящегося в *транс*-положении к паре электронов атома С(2) (образующиеся при этом квазифосфиноевые ионы депротонируются, давая соответствующие фосфины); либо за счет 1,2-миграции атома фтора к фосфору (путь b) (образующиеся при этом Z- и E-фторфосфораны затем дегидрофторируются).

При реакции три(*трет*-бутил)фосфина с гексафтормолиленом происходит замещение атома фтора у атома С(1) и образование фосфина 3, изобутилена и три(*трет*-бутил)фосфоний фторида. Последние два соединения получаются из исходного фосфина и триметилфорторметана, одного из продуктов реакции перфторолефина с фосфином.

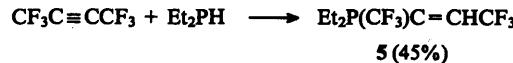


В противоположность этому при реакции фенилфосфина с тетрафторэтиленом происходит нуклеофильное присоединение по кратной связи с образованием фенилполифторэтилфосфина 4 (см.⁸).



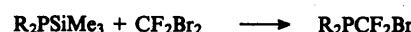
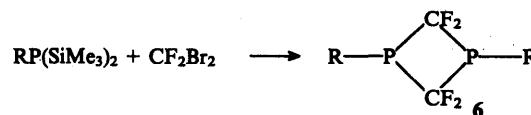
При избытке тетрафторэтилена помимо 4 получается еще и дизамещенный фосфин $\text{PhP}(\text{CF}_2\text{CHF}_2)_2$. В присутствии ингибитора полимеризации тетрафторэтилена и при соотношении реагентов 1:1 выход соединения 4 составляет 84%. Приблизительно с таким же выходом образуется и продукт присоединения фенилфосфина к 1,1-дифторэтилену.

Дизтилфосфин реагирует с перфторбут-2-ином при температуре -78°C с образованием *транс*-изомера 5 (см.⁹).



5 (45%)

Согласно данным,¹⁰ при взаимодействии CF_2Br_2 с органил-бис-(trimетилсилил)фосфином $\text{RP}(\text{SiMe}_3)_2$ и диорганил(trimетилсилил)фосфином R_2PSiMe_3 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}-t, \text{Me}$) образуются дифосфетан 6 и $\text{R}_2\text{PCF}_2\text{Br}$ соответственно.



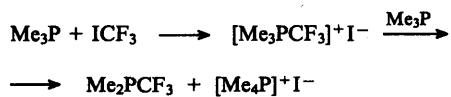
$\text{R} = \text{Me, Et}$ (97%)

$\text{R} = \text{Me, Et}$ (2%)

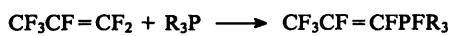
Строение соединения 6 подтверждено рентгеноструктурным анализом и спектроскопией ЯМР ^{19}F и ^{31}P . Предполагается, что дифосфетан 6 образуется через промежуточный фосфаалкен в результате его последующего термического разложения.

При взаимодействии дифенилтритриметилсилилфосфина с CF_3I при 20°C образуется дифенилтрифторметилфосфин с выходом 78%.¹¹ Это же соединение получают с хорошим выходом при реакции CF_3I с трифенилфосфином при температуре $185-200^\circ\text{C}$.¹²

Триметилфосфин реагирует с трифторметидометаном с образованием диметилтрифторметилфосфина и иодистой соли тетраметилфосфония.^{13, 14}



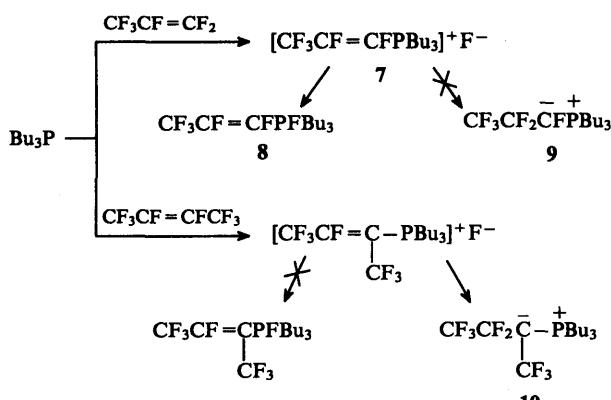
Другой тип превращений, специфический для перфторированных органических соединений, заключается в образовании фторфосфоранов. Так, авторы работы¹⁵ показали, что при реакции гексафторметилена с трибутил- и триметилфосфином образуются трибутил- и триметилперфторпропенилфторфосфораны соответственно.



$\text{R} = \text{Me}, n\text{-Bu}$

Аналогично реагируют и другие перфторалкены-1 (табл. 1), причем в основном получаются *транс*-изомеры (схема 1).

Схема 1

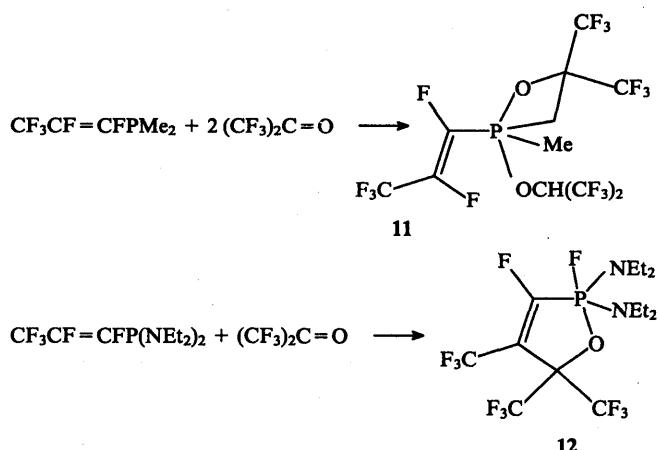


В этих реакциях первичным актом является атака нуклеофильного атома фосфора по атому углерода, приводящая к квазифосфониевой соли 7, из которой за счет 1,2-миграции аниона фтора к атому фосфора образуется соединение 8, причем илид фосфора 9 в этой реакции не получается. В то время как в случае перфторбут-2-ена главным продуктом реакции, как полагают авторы работы,¹⁵ является именно такой илид 10, а соответствующий фосфоран не образуется. Строение соединения 10 подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^{31}P и ^{19}F .

Таблица 1. Фторфосфораны, полученные по реакции трибутилфосфина с перфторолеинами¹⁵

Олефин	Продукт реакции	Выход, %	E/Z
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF} = \text{CF}_2$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF} = \text{CFPF}(\text{Bu}-n)_3$	81	100 (Z)
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF} = \text{CF}_2$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF} = \text{CFPF}(\text{Bu}-n)_3$	83	100 (Z)
$\text{CF}_3\text{CPh} = \text{CF}_2$	$\text{CF}_3\text{CPh} = \text{CFPF}(\text{Bu}-n)_3$	84	91/9
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CPh} = \text{CF}_2$	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CPh} = \text{CFPF}(\text{Bu}-n)_3$	87	92/8

Ряд фосфинов вступает в реакцию с карбонильными соединениями. Так, авторы работ^{6, 7} показали, что перфторпропенилдиметилфосфин и перфторпропенил-бис-(диэтиламино)fosфин реагируют с гексафторметаном, давая циклические соединения фосфора: 1,2-оксафосфетан 11 и 1,2-оксафосфален 12 соответственно.

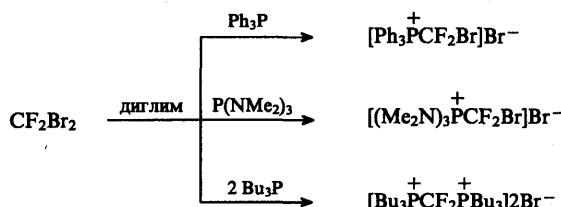


Авторы работы,¹⁶ проводя реакцию трифенилфосфина с перфторцикlobутеном, получили не илид фосфора, а 2,2,3,3,4,4,-гексафторметил-трифенилфосфоранилиденцикlobутан 13, строение которого позднее было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа.¹⁷



Перфторбутадиен тоже реагирует с трифенилфосфином с образованием аддуктов состава 1:1, представляющих собой малостабильные циклические фосфораны.

При наличии в молекуле полифторолефина помимо атомов фтора и других атомов галогенов образуются устойчивые фосфониевые соли. Например, при реакции дифтордигромметана с трифенилфосфином¹⁸ или *трис*-(диметиламино)фосфином¹⁹ получаются с количественным выходом фосфониевые соли. При избытке фосфина образуется дифосфониевая соль. Реакция протекает по типу S_N2 .

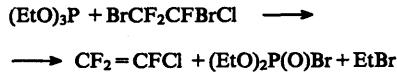


2. Реакции Арбузова в ряду перфторированных соединений

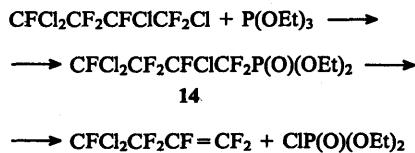
Триалкилфосфиты вызывают дегалогенирование некоторых вицинальных дигалогенов.²¹

Таблица 2. Реакция перфторгалогеналканов с триэтилфосфитом²⁰

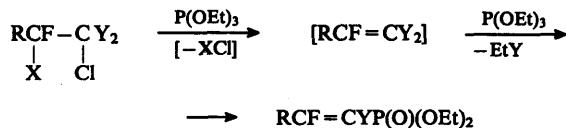
Исходное соединение	Продукт реакции	Выход, %
I(CF ₂) ₆ CFCICF ₂ Cl	I(CF ₂) ₆ CF = CF ₂ , I(CF ₂) ₆ CF = CFP(O)(OEt) ₂	23, 50
I(CF ₂) ₄ CFCICF ₂ Cl	I(CF ₂) ₄ CF = CF ₂ , I(CF ₂) ₄ CF = CFP(O)(OEt) ₂	38, 46
I(CF ₂) ₂ CFCICF ₂ Cl CICF ₂ CFCI(CF ₂) ₄ CFCICF ₂ Cl	I(CF ₂) ₂ CF = CFP(O)(OEt) ₂ (EtO) ₂ (O)PCF = CF(CF ₂) ₄ CF = CFP(O)(OEt) ₂	43.5 17



Нагревание триалкилфосфитов с Cl(CF₂CFCl)_nCl приводит к олефинам.²² Авторы, обнаружившие это свойство триалкилфосфитов, предполагают, что данная реакция протекает через образование продукта обычной перегруппировки Арбузова 14, который в дальнейшем распадается, давая диэтилхлорфосфат и полифторолефин.



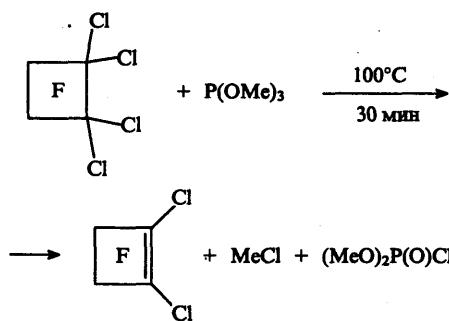
В работах^{20, 23, 24} показано, что при реакции триэтилфосфита с α, β -дихлор- ω -иодперфторалканами действительно происходит дегалогенирование, но образуется смесь ω -иодперфторалк-1-енов и диэтиловых эфиров ω -иодперфторалкенил-1-фосфоновых кислот (табл. 2).



X = F, Y = Cl, R = CFCI₂;
X = Cl, Y = F, R = I(CF₂)₂, I(CF₂)₄, I(CF₂)₆.

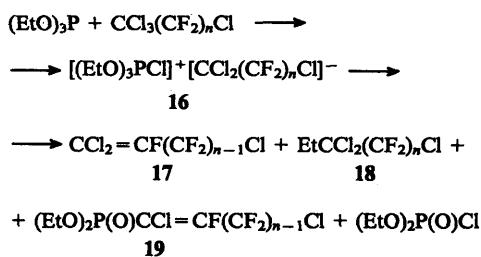
Авторы²³ предполагают иную схему процесса дегалогенирования, заключающуюся в первоначальном отщеплении двух вицинально расположенных атомов галогена с образованием диэтилхлорфосфата и ω -иодперфторалк-1-ена, который взаимодействует с триэтилфосфитом, давая продукт перегруппировки Арбузова. Лишь в случае реакции триэтилфосфита с трифтормиодидом галоген отщепляется без образования соответствующих фосфонатов. При этом с количественным выходом получен трифторметилен.

В согласии с этими представлениями находятся данные работы,²⁵ в которой показано, что дегалогенирование полигалогенированных циклобутанов под действием триметилфосфита приводит к полифторциклоалканам.



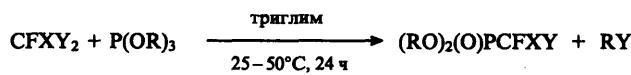
Ранее было описано²⁶ дефторирование перфтор-N-фторпиперидина под действием трифенилfosfina, приводящее к перфтор-1-азациклогексену.

При взаимодействии фторхлоралканов с триэтилфосфитом в результате атаки атомом хлора молекулы фосфита промежуточно образуется фосфониевая соль 16 (см.²⁷).



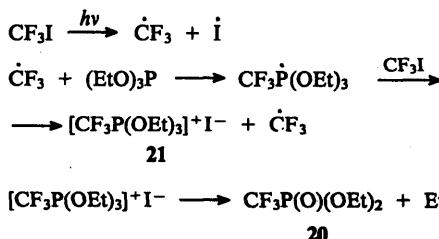
Дальнейшее превращение соли 16 приводит к продуктам дегалогенирования 17 и алкилирования 18. Кроме того, в результате реакции Арбузова с участием олефина 17 получается соединение 19.

Некоторые перфторгалогенпафины также вступают в реакцию Арбузова. При этом при наличии в алкильной группе помимо атомов фтора еще и атомов брома реакция Арбузова протекает с участием последних (табл. 3).²⁸



В то же время соединения CF₃Cl, CF₃I и CFCI₃ инертны в условиях реакции Арбузова.^{29, 30}

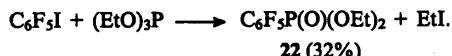
Реакцию Арбузова с участием полигалогенированных галогеналкилов можно проводить при УФ-облучении. Так, осуществлена реакция перфторалкилиодидов с триэтилфосфитом при УФ-облучении,³¹ приводящая к диэтиловому эфиру перфторалкилфосфоновой кислоты 20. Реакция, вероятно, протекает по следующей схеме:

Таблица 3. Взаимодействие дибромдифторметана и трибромдифторметана с триалкилфосфитами (RO)₃P (данные²⁸)

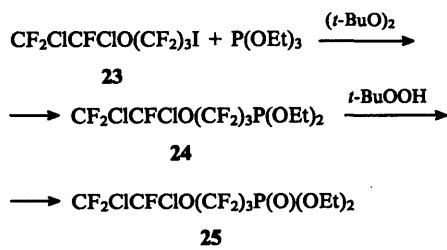
CFXY ₂	R	Растворитель	Выход, %
CF ₂ Br ₂	Me	Триглим	55
	Et	Диэтиловый эфир	95
	Et	Триглим	55
	n-Bu	Диэтиловый эфир	65
	i-Pr	Триглим	42
CFBr ₃	Et	Диэтиловый эфир	78
	Et	Триглим	60
	i-Pr	Диэтиловый эфир	22

Трифторметильный радикал, образующийся при диссоциации трифторметилиодида, атакует молекулу триэтилфосфита, давая фосфоранильный радикал. Последний окисляется трифторметилиодидом в соль квазифосфония 21, которая разлагается с выделением этилиодида и диэтилового эфира трифторметилфосфоната 20. Реакцию проводят в избытке трифторметилиодида в течение 10 ч, выход фосфоната составляет 51%.

Пентафтогориодбензол взаимодействует с триэтилфосфитом по связи C—I также лишь при УФ-облучении (350 нм), при этом образуется диэтилсиентафтогориофенилфосфонат (22).

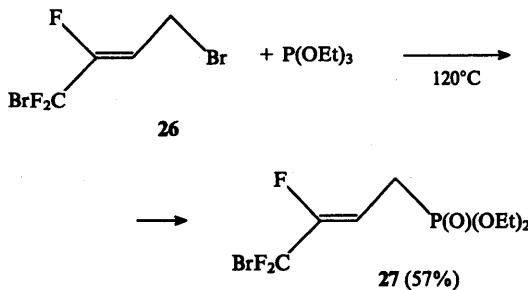


Аналогично протекает реакция перфторхлориоддиалкилового эфира 23 с триэтилфосфитом в присутствии *трем*-бутилпероксида.³² Вначале образуется производное трехвалентного фосфора 24, которое затем окисляется в фосфонат 25.

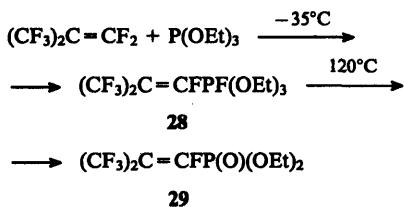


Из приведенных выше примеров видно, что преимуществом фотохимического инициирования реакции Арбузова является возможность синтеза фторсодержащих фосфонатов из доступных реагентов в одну стадию.

В реакции бромопроизводного 26 с триэтилфосфитом принимает участие группа CH₂Br, а не CF₂Br, хотя положительный заряд на атоме углерода группы CF₂Br выше, чем на атоме углерода группы CH₂Br (см.³³). При этом образуется Z-изомер диэтил-4-бром-3,4,4-трифторметил-2-енилфосфоната (27). Вероятно, здесь играют роль пространственные факторы.

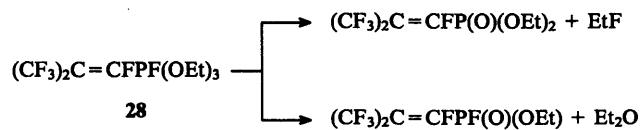


В отличие от перфторалкилгалогенидов перфторолефины легко реагируют с триалкилфосфитами с образованием эфиров перфторалкенилфосфоновых кислот (табл. 4).^{34–36} Так, перфторизобутилен бурно реагирует с триэтилфосфитом уже при –35–30°C, давая стабильный в обычных условиях фторфосфоран 28, который при температуре 120°C разлагается с образованием диэтилового эфира перфторалкенилфосфоновой кислоты 29 (см.³⁷).

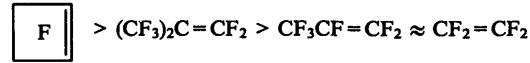


Аналогично ведут себя другие перфторолефины.^{34–39}

Взаимодействие перфторолефинов с триэтилфосфитом осуществляется в две стадии: на первой стадии реакции получается триэтилсиерафторалкенилфосфоран 28, который затем в более жестких условиях разлагается с образованием конечного продукта перегруппировки Арбузова – соединения 29. В случае реакции гексафтогориопропилена с триэтилфосфитом зафиксировать промежуточный фторфосфоран не удается, однако конечным продуктом является диэтиловый эфир пентафтогориопропенилфосфоновой кислоты.³⁷ Разложение промежуточно образующегося фторфосфорана происходит по двум направлениям и приводит, с одной стороны, к фтористому этилу и полному эфиру перфторалкенилфосфоновой кислоты, а с другой, к фторангидриду кислого эфира перфторалкенилфосфоновой кислоты и диэтиловому эфиру.³⁷ В этом состоит специфика реакции Арбузова для ненасыщенных перфторированных соединений.

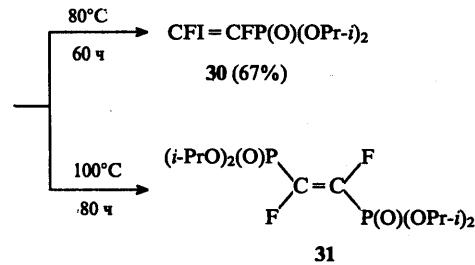
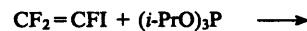


Активность перфторолефинов в реакции с триэтилфосфитом падает в следующем ряду:



При замене в перфторэтилене одного атома фтора на какой-либо другой атом галогена в реакции с фосфитами будет принимать участие атом фтора, а не атом хлора³⁶ или иода.⁴⁰

Так, при реакции трифториодэтапена с три(изопропил)-фосфитом⁴⁰ получается *транс*-ди(изопропиловый) эфир фосфоновой кислоты 30.



Однако при использовании избытка три(изопропил)fosfита происходит замещение и атома иода с образованием соответствующего эфира дифосфоновой кислоты 31. Ана-

Таблица 4. Реакции перфторолефинов с триалкилфосфитами³⁶

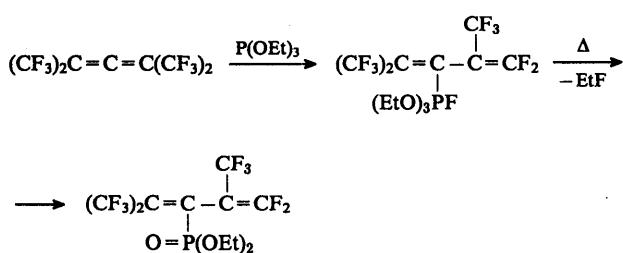
Перфторолефин	Триалкилфосфит	Продукт реакции	Выход, %
CF ₂ =CFCI	(EtO) ₃ P	CFCI=CFP(O)(OEt) ₂	10
CF ₂ =CF ₂	(i-PrO) ₃ P	CF ₂ =CFP(O)(OPr-i) ₂	26
CF ₃ CF=CF ₂	(i-PrO) ₃ P	CF ₃ CF=CFP(O)(OPr-i) ₂	48
(CF ₃) ₂ C=CF ₂	(BuO) ₃ P	(CF ₃) ₂ C=CFP(O)(OBu) ₂	35
CF ₃ CF=CF ₂	MeP(OPr-i) ₂	CF ₃ CF=CFP(O)(OPr-i)	51
		Me	
(CF ₃) ₂ C=CF ₂	(i-PrO) ₃ P	(CF ₃) ₂ C=CFP(O)(OPr-i) ₂	50

логично идут реакции трифториодэтилена с другими триалкилфосфитами ($R = i\text{-Pr}$, Et, Me). Отметим, что в случае трифторметил- и трифторметилхлорэтиленов эфиры фосфоновой кислоты получаются с очень низкими выходами. Таким образом, наличие атома иода при кратной связи приводит к активации атома фтора, участвующего в реакции с триалкилфосфитами.

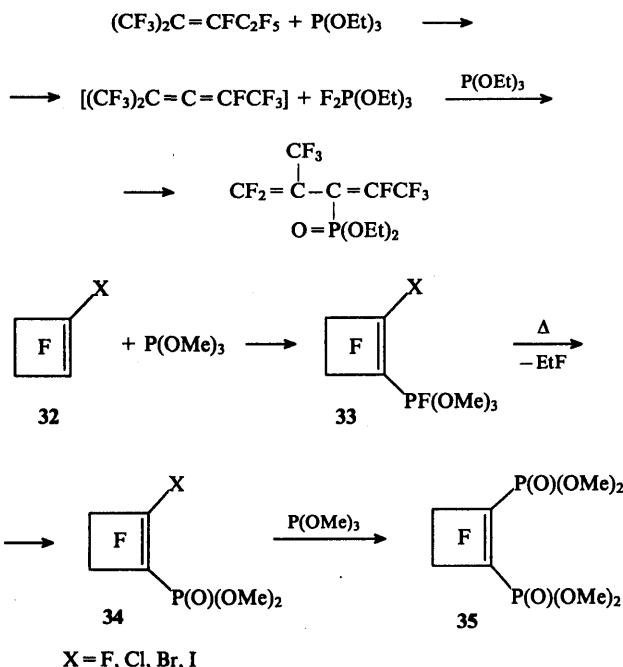
При взаимодействии пентафторазапропена $\text{CF}_3\text{N} = \text{CF}_2$ с триэтилфосфитом образуется устойчивый пентафторазапропенилтриалкоксифторфосфоран $\text{CF}_3\text{N} = \text{CFPF}(\text{OR})_3$.⁴¹

бис-Фосфонат $(RO)_2P(O)CF = CFP(O)(OR)_2$ (32), где $R = Et, i-Pr$, образуется при действии на $(RO)_2POSiMe_3$ тетрафторэтилена.⁴²

При реакции триэтилфосфита с алленами образуются соответствующие перфторированные 1,3-диеновые эфиры фосфоновой кислоты.⁴³ Так, из *тетракис*-(трифторметил)аллена и триэтилфосфита получен соответствующий 1,3-диенил-2-фосфонат, вероятно за счет протекания реакции по типу S_N2 .



Авторы работы⁴⁴ описывают синтез 2-трифторметил-перфторпента-1,3-диен-3-ил-О,О-диэтилfosфоната из перфтор-2-метилшент-2-ена и триэтилfosфита с позиции первоначального образования *трист*-(трифторметил)аллена за счет дефтормирования исходного перфторолефина триэтилfosфитом и последующей реакции его с триэтилfosфитом.

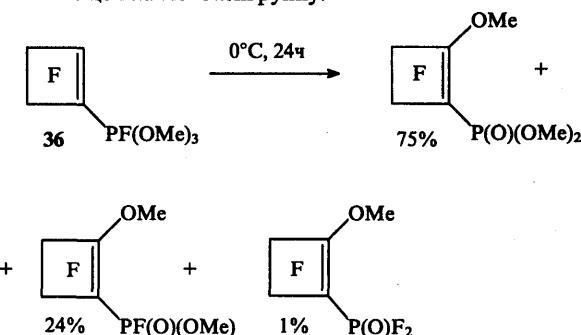


X	Выход 33, %	Выход 34, %
F	43	—
Cl	100	60
Br	100	49
I	100	45

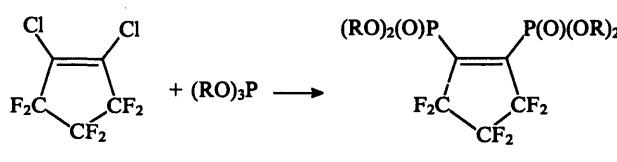
В реакцию Арбузова могут быть введены и перфторциклоалкены. Так, авторы работ 45, 46 показали, что 1-галоген-3,3,4,4-тетрафторцикlobут-1-енил-2-(триметокси)перфторфосфоран образуется в результате экзотермической реакции 1-галогенентафтфорцикlobут-1-ена (32) с триметилfosфитом.

Фосфоран 33 стабилен при 0°C в течение нескольких дней. Контролируемое разложение фосфорана 33 приводит к диметиловому эфиру циклобутенилфосфоновой кислоты 34. При действии избытка trimethylfosfita на эфир 34 образуется тетраметиловый эфир 3,3,4,4-тетрафафтторциклообутилфосфоновой кислоты 35.

В то же время разложение 1,3,3,4,4-пентафторциклогубутенил(триметокси)фтормосфорана (36) приводит к смеси тетрафторциклогубутенов, в которых атом фтора при кратной связи замещен на метоксигруппу.

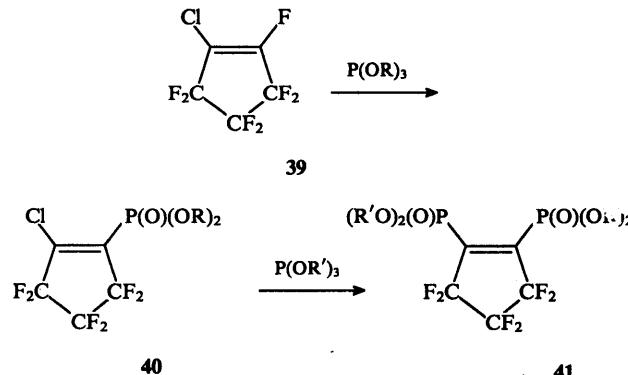


Реакция между 1,2-дихлор-3,3,4,4,5,5-гексафторцикло-пентеном (37) и триалкилfosфитом дает тетраалкиловые эфиры гексафторцикlopентенилдиfosфоновой кислоты 38 (см.⁴⁷).



R	Me	Et	Bu	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Ph
Выход 38, %	40	74	93	92	75

При наличии двух разных атомов галогена при двойной связи, например хлора и фтора, реакция идет по связи C – F,⁴⁸ а при использовании избытка триалкилfosфита замещаются

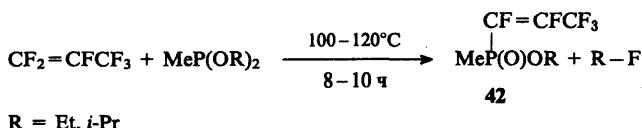


R	Выход 40, %	R	R'	Выход 41, %
Et	33	Et	Et	50
Bu	88	Bu	Et	72.5
Me	38	CH ₂ CF ₃	CH ₂ CF ₃	51

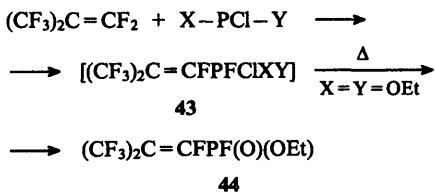
оба атома.⁴⁹ Так при взаимодействии 1-хлор-2,3,3,4,4,5,5-гептафторцикlopент-1-ена (39) с триалкилфосфитами получается диалкиловый эфир 2-хлор-3,3,4,4,5,5-гексафторцикlopент-1-ен-1-илфосфоновой кислоты (40), а при избытке реагента – тетраалкиловый эфир 3,3,4,4,5,5-гексафторцикlopент-1-енил-1,2-дифосфоновой кислоты (41).

Показано,⁵⁰ что 1-тиоэтокси-2-хлоргексафторцикlopент-1-ен при действии триэтилфосфита превращается в дизтиловый эфир 2-тиоэтокси-3,3,4,4,5,5-гексафторцикlopент-1-ен-1-илфосфоновой кислоты (выход 63.7%).

Реакции по типу Арбузова могут быть реализованы и при действии О-этил- и О-изопропилметилфосфонитов на гексафторпропилен.⁵¹ Выход соответствующих эфиров фосфоновой кислоты 42 составил 45–55%. При этом замена фосфитов на фосфониты позволяет проводить реакции в более мягких условиях.



Авторы работы⁵² вывели в реакцию с перфтторолефинами хлорангидриды диалкилфосфинистой, диалкилфосфористой и N,N-тетраалкилдиамидофосфористой кислот и в зависимости от заместителей и условий реакции получили различные продукты превращения промежуточно образующихся перфтторизобутилфторфосфоранов 43, в частности, эфир перфтторизобутенилфосфиновой кислоты 44.



$\text{X} = \text{Y} = \text{Et}, \text{EtO}, \text{Me}_2\text{N}, \text{Et}_2\text{N}$.

Реакционная способность хлорангидридов названных кислот по отношению к перфтторизобутилену оказалась меньшей, чем реакционная способность их полных эфиров. Так, если перфтторизобутилен реагирует с триэтилфосфитом при -30°C , то хлорангидриды кислот вступают в реакцию с ним только при повышенной температуре, исключение составляет N,N-тетраэтилдиамидохлорфосфит, реагирующий при комнатной температуре. Авторы⁵² вывели следующий ряд реакционной способности для этих реагентов:

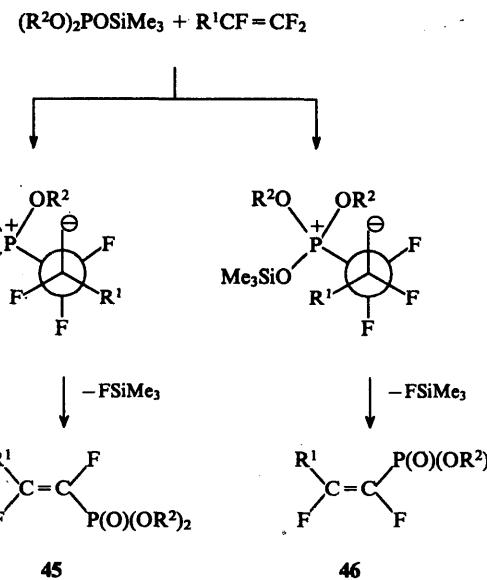


Такое снижение реакционной способности они объясняют уменьшением способности заместителей X к *p-d*-сопряжению с атомом фосфора, причем в последнем соединении *p-d*-сопряжение отсутствует.

Авторы работы⁶ показали, что реакция фосфитов $(\text{R}^2\text{O})_2\text{POSiMe}_3$ ($\text{R}^2 = \text{Et}, \text{SiMe}_3$) с перфтторолефинами $\text{R}'\text{CF}=\text{CF}_2$ ($\text{R}' = \text{CF}_3, \text{SF}_5$) дает фтортриметилсилан и фторалкенилфосфонаты 45 и 46 в соответствии с правилом Арбузова (схема 2). Предполагается, что реакция идет по пути, описанному выше для перфтторизобутилена. В случае $\text{F}_3\text{SCF}=\text{CF}_2$ образуется исключительно *E*-изомер 45, в то время как в случае $\text{F}_3\text{CCF}=\text{CF}_2$ в незначительных количествах получается и продукт *cis*-конфигурации 46, что указывает на наличие незначительного взаимодействия между заместителями Et и SiMe₃ и атомами фтора группы CF₃.

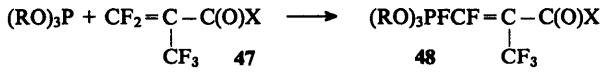
В работах^{53–55} показано, что производные перфторметакриловой кислоты 47, которая по своей реакционной

Схема 2



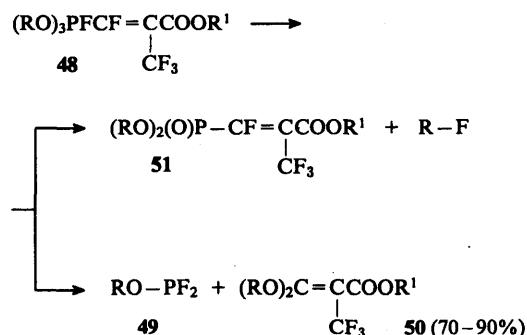
R^1	R^2	Выход 45, %	Выход 46, %
CF_3	Et	97	3
	SiMe_3	99	1
SF_5	Et	100	—
	SiMe_3	100	—

способности не уступает перфтторизобутилену, реагируют с триалкилфосфитами с образованием фторфосфоранов 48.



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}; \text{X} = \text{OMe}, \text{OEt}, \text{NMe}_2$

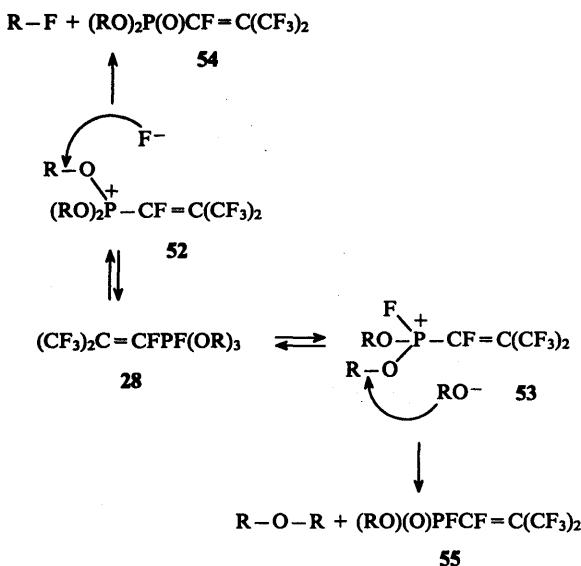
Фосфораны 48 оказались устойчивыми соединениями, разлагающимися лишь при нагревании до $115-120^\circ\text{C}$. Их даже удалось перегнать в вакууме без разложения. При этом неожиданно оказалось, что основными продуктами распада фосфорана 48 являются алкилдифторфосфиты 49 и ацетали замещенных кетонов 50.



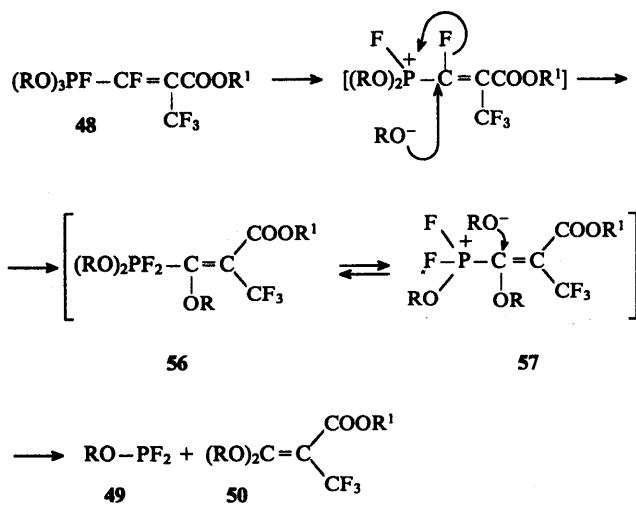
$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}; \text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}$

Продукты реакции Арбузова 51 из фосфорана 48 не образуются вовсе или получаются лишь в небольших количествах. В то же время первой стадией распада фосфорана 28 является обратимая диссоциация, приводящая к катионам квазифосфония типа 52 или 53 и анионам F^- или RO^- . Такое различие в поведении фосфоранов 28 и 48 объяснено авторами значительно большей электрофильностью атома углерода группы CF в фосфоранах 48 по

сравнению с фосфоранами 28. При разложении фосфорана 28 в качестве электрофильного центра выступает атом углерода алкильной группы R. Атака алкоголяят-иона или фторид-иона на атом углерода приводит к эфиру 54 или фторан-гидриду 55.



Напротив, в фосфоранах **48** нуклеофильный алкоголят-ион атакует β -С-атом акриловой системы, причем образуется новый фосфоран **56**. Диссоциация этого фосфорана приводит к соли квазифосфония **57**, которая в результате атаки алкоголят-ионом того же атома С расщепляется на ацеталь **50** и алкилдифторфосфит **49**.



О возможности проведения реакции Арбузова с участием полифторароматических соединений типа C_6F_5X ($X = Cl, Br, F, H, OMe$) и триэтилfosфита говорится в работе.⁵⁶ Позднее эта реакция была изучена более подробно на примере

Таблица 5. Содержание продуктов реакции Арбузова в реакционных смесях $\text{Ar}_\text{F}\text{F} + \text{P}(\text{OEt})_3$ (данные ⁵⁸)

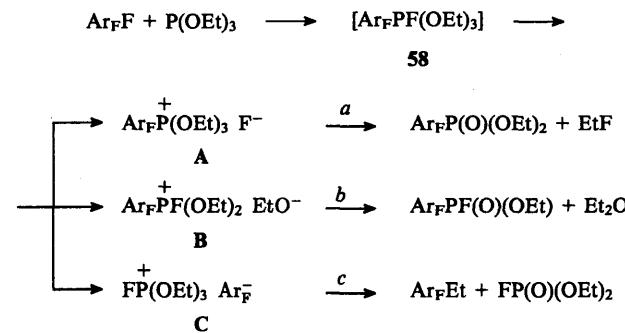
Ar_F	$\text{Ar}_F\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	$\text{Ar}_F\text{PF}(\text{O})(\text{OEt})$	Ar_FEt	Ar_FH
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{F}_4$	2.2 *	0	4.2; 30.0 *	3.8; 44.1 *
$4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{F}_4$	8.5	5.0	12.8	14.5
$4\text{-HC}_6\text{F}_4$	44.0	0	Следы	2.0

^a Приведен продукт орто-замещения по отношению к NO_2 -группе.

взаимодействия пентафторбензонитрила, декафторди-фенила и пентафтормиридина с триэтилfosфитом. Реакция протекает при 140–150°C с образованием диэтиловых эфиров полифторарилфосфоновой кислоты с выходом 25–30% и сопровождается рядом побочных процессов: в реакционных смесях зафиксированы триэтилfosфит, ди-этиловый эфир этилфосфоновой кислоты, диэтилфтормирифосфонат и диэтиловый эфир. Повышение температуры приводит к уменьшению выхода эфиров фосфоновой кислоты. Авторы⁵⁸ установили факторы, влияющие на протекание побочных процессов, характерных для соединений полифторароматического ряда. Исходя из того факта, что скорость реакции нуклеофильного замещения существенно уменьшается в ряду $C_6F_5NO_2 > C_6F_5CF_3 > C_6F_5H$, можно было ожидать аналогичной зависимости и для скорости реакции Арбузова. Однако анализ состава реакционных смесей показывает, что суммарный выход фосфорилированных полифторбензолов при переходе от пентафтормирибензола к пентафтормирибуензолу, вопреки ожидаемому, возрастает. Кроме того, среди продуктов реакции были обнаружены соединения, образующиеся в результате протекания процессов восстановления и алкилирования и их количество, наоборот, снижается в этом ряду (табл. 5).

Этот факт, который нельзя объяснить в рамках механизма нуклеофильного замещения S_N2 , может свидетельствовать о влиянии на протекание реакции Арбузова факторов, специфических для соединений полифторароматического ряда. По-видимому, специфика состоит в том, что в случае полифторароматических соединений реализуется механизм, аналогичный предложенному Кнунянцем с сотр.⁵⁴ для реакции перфторизобутилена с триэтилfosфитом. Доминирующая роль в нем отводится промежуточно образующемуся полифторарилтриэтилсифторфосфорану **58**, превращения которого и приводят к наблюдаемому набору продуктов (схема 3). Направление превращений фосфорана **58** должно определяться как стабильностью образующихся фосфониевых катионов **A**, **B**, **C**, так и стабильностью полифторарильного аниона.

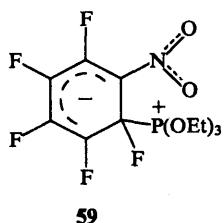
Схема 3



Действительно, с увеличением стабильности AgF^- должен возрастать выход продуктов алкилирования (этилтетрафторбензола, $\text{Ar}_\text{F}\text{Et}$) и восстановления (тетрафторбензолов, $\text{Ar}_\text{F}\text{H}$), а также диэтилтетрафторфосфата (путь с) и уменьшаться выход диэтиловых эфиров полифторарилфосфоновых кислот (путь a) (табл. 5). Процесс восстановления в данном случае сводится к реакции полифторарильного аниона с протоном среды. Действительно, при проведении реакции триэтилфосфита с октафтортолуолом или пентафторпиридином в присутствии метанола как источника протона выход гептафтортолуола и 2,3,5,6,-тетрафторпиридина увеличивается.

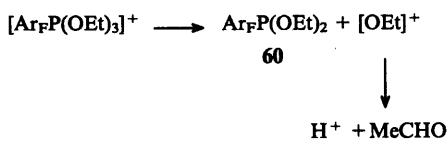
Отметим, что при взаимодействии триэтилfosфита с пентафторнитробензолом наряду с 4-этил-2,3,5,6-тетрафторнитробензолом образуется 2-этил-3,4,5,6-тетрафторнитробензол. Это обусловлено орто/пара-ориентацией нитрогруппы при реакции нуклеофильного замещения.⁵⁹ Пре-

имущественный выход продукта орто-замещения (табл. 5), возможно, обусловлен образованием более выгодного переходного комплекса **59** вследствие взаимодействия кислорода нитрогруппы с атомом фосфора.



59

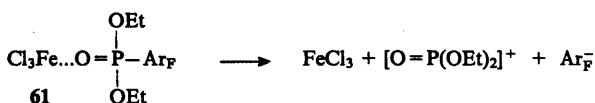
Кроме того, среди продуктов реакции октафторголуола с триэтилfosфитом обнаружены триэтилfosфат и этиловые эфиры (*1*-этилэтокси)(4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенил)fosфиновой и *бис*-(4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенил)fosфиновой кислот. Образование эфира fosфонистой кислоты **60**, равно как и появление в системе катиона H^+ , авторы⁵⁹ объясняют следующими превращениями fosfonиевого катиона:



Соединение 60 в свою очередь может вступать в реакцию как с уксусным альдегидом, так и с октафортолуолом. Окислением триэтилфосфита уксусным альдегидом до триэтилфосфата ⁶⁰, а также перегрушировкой триэтилфосфита в диэтиловый эфир этилфосфоновой кислоты можно объяснить тот факт, что, несмотря на 20%-ный избыток триэтилфосфита по отношению к октафортолуолу, весь триэтилфосфит расходуется.

Еще одним подтверждением образования полифторарильного аниона могут служить результаты, полученные при реакции октафтортолуола и пентафторпиридина с триэтилфосфитом в присутствии кислот Льюиса (FeCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4). Известно, что кислота Льюиса способствует протеканию реакции Арбузова, активируя карбониевый центр.⁶¹ Однако октафтортолуол и пентафторпиридин не вступают в реакцию Арбузова и на их взаимодействии с триэтилфосфитом присутствие кислот Льюиса не оказывается. В этом случае наряду с продуктами фосфорилирования, восстановления и алкилирования в качестве основных продуктов образуются перфтордитолил и октафтор-4,4'-дипиридилил. Естественно предположить, что образование производных октафтордифенила вызвано генерацией в процессе реакции полифторарильных анионов и их последующей реакцией с пентафторзамещенными производными бензола.

Возможно, что получаемые в результате реакции Арбузова диэтиловые эфиры 4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенил- и 2,3,5,6-тетрафторпиридилилfosфоновых кислот при взаимодействии с FeCl_3 могут дать активированный комплекс **61** вследствие координации кислоты Льюиса по фосфорильному кислороду, из которого при термолизе генерируется соответствующий анион Ar_F^- .

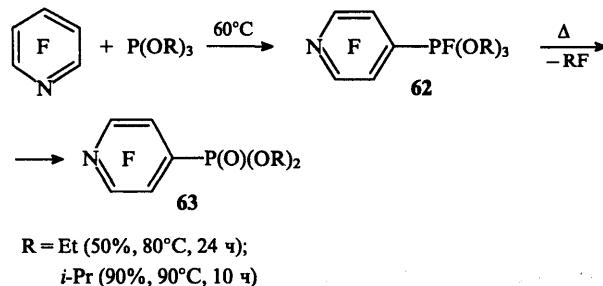


Однако при взаимодействии октафортолуола и пентафторпиридина с соответствующими эфирами алкилфосфоновых кислот в присутствии FeCl_3 в условиях реакции Арбузова исходные соединения возвращаются, и образуется

1% полимерного продукта. Очевидно, что кислоты Льюиса играют активную роль на стадии постулируемого образования триэтилсилолфторарилфторофосфорана 58, находящегося в равновесии с квазифосфониевыми соединениями, содержащими анионы фтора и гептафторголуола или тетрафторпиридина. Образование устойчивых анионов $\text{FeCl}_3 \cdot \text{Ar}_F^-$ и FeCl_3F^- и определяет дальнейший ход превращения. Анионы $\text{FeCl}_3 \cdot \text{Ar}_F^-$ являются, по-видимому, более активными нуклеофилами по сравнению с анионами FeCl_3F^- . Они энергично вступают в конкурирующие реакции с фосфониевым катионом и исходными соединениями, образуя соответствующие продукты алкилирования.

В то же время при взаимодействии *tris*-(триметилсилил)fosфита с пентафторпиридином, пентахлорпиридином и 3-цианететрахлорпиридином в присутствии каталитических количеств хлористого никеля образуются с практическими количественным выходом соответствующие фосфонаты. Реакция протекает при 150°C в течение 30 мин.⁶² Авторы⁶² отмечают, что в некатализитических условиях *tris*-(триметилсилил)fosфит реагирует с пентафторпиридином лучше, чем триалкилfosфиты. Выход конечных продуктов составляет 60–69%.

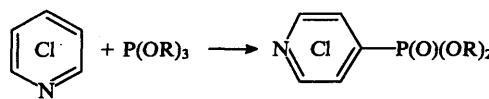
Авторам работы⁶³ удалось выделить в реакции пентафторпиридина с триалкилfosсфитами ($R = Et, i\text{-}Pr$) при $60^\circ C$ устойчивый триалкоксифтор(2,3,5,6-тетрафтор-4-пиридилил)-фосфоран 62 (устойчив в течение нескольких дней). При повышении температуры происходит разложение фосфорана 62 с образованием диалкиловых эфиров 2,3,5,6-тетрафтор-4-пиридилилфосфоновой кислоты 63 и продуктов алкилирования (4-алкил-2,3,5,6-тетрафторпиридин) и восстановления (2,3,5,6-тетрафторпиридин). При переходе от триэтилфосфита к три(изопропил)fosсфиту наблюдается увеличение выхода (до 90%) диизопропилового эфира 2,3,5,6-тетрафтор-4-пиридилилфосфоновой кислоты.



$R = Et\ (50\%, 80^\circ C, 24\ \text{ч});$
 $i-Pr\ (90\%, 90^\circ C, 10\ \text{ч})$

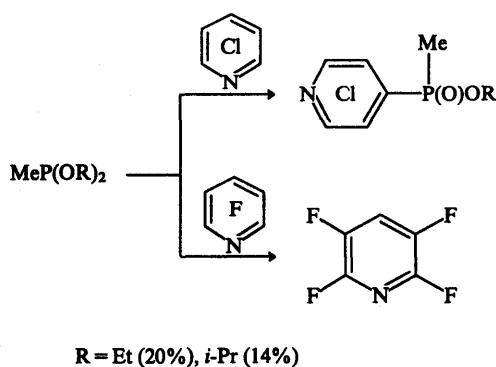
В то же время при введении в реакцию с пентафторпиридином trimетилфосфита диметиловый эфир 2,3,5,6-тетрафтор-4-пиридилfosфоновой кислоты не образуется, а получаются продукт восстановления 2,3,5,6-тетрафторпиридин и trimетилфосфат.

При замене пентафторпиридина на пентахлорпиридин не наблюдается образования устойчивого фосфорана, а в качестве главных продуктов реакции выделяются диалкиловые эфиры 2,3,5,6-тетрахлор-4-пиридилилфосфоновой кислоты.



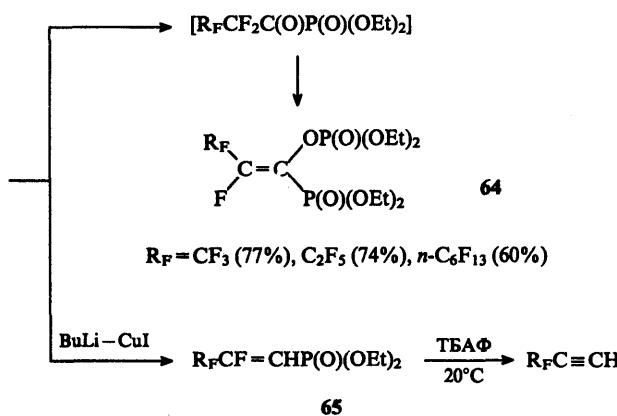
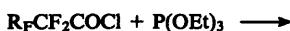
R = Me (45%, 120°C, 15ч); Et (48%, 150°C, 15ч);
i-Pr (60%, 130°C, 16ч)

Показано,⁶⁴ что пентахлорпиридин вступает в реакцию Арбузова с диалкиловыми эфирами метилфосфонистой кислоты, давая соответствующий эфир фосфиновой кислоты, а пентафтормпиридин с этими эфирами образует продукт восстановления — 2,3,5,6-тетрафтормпиридин.

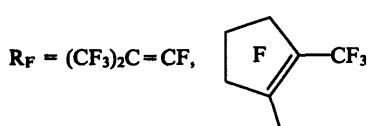
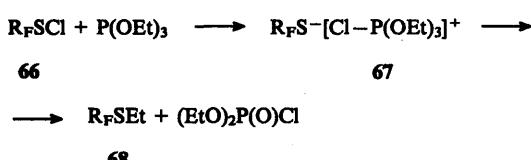


Триалкилфосфиты реагируют с хлорангидридами перфоркарбоновых кислот⁶⁵, давая эфиры фосфоновой кислоты **64**. Однако при проведении этой реакции в присутствии $\text{BuLi}-\text{CuI}$ при температуре от 0°C до комнатной были получены диэтиловый эфир перфоралкенилфосфоновой кислоты **65** (схема 4).⁶⁶ На основе этой реакции разработан удобный метод синтеза перфоралкилацетиленов, заключающийся в обработке эфира **65** тетрабутиламидофосфитом (ТБАФ).

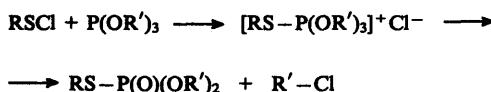
Схема 4



Непредельные сульфенилхлориды **66**, содержащие в углеродной цепи атомы фтора, реагируют с триэтилфосфитом по атому хлора с образованием нестабильного интермедиата **67**, разложение которого приводит к перфоралкенилэтисульфидам **68** и диэтилхлорфосфату.⁶⁷

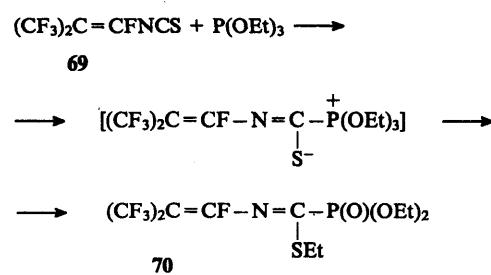


Триалкилфосфиты реагируют с нефтогироваными сульфенилхлоридами по атому серы, давая алкилгалогениды и фосфаты.⁶⁸

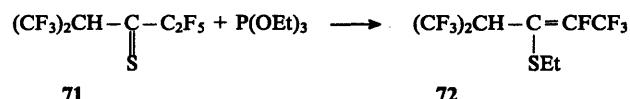


Трифторметансульфенилхлорид реагирует с trimetilfosfitom по двум направлениям одновременно, в результате чего образуется сульфид CF_3SMe и фосфат $\text{CF}_3\text{SP}(\text{O})(\text{OMe})_2$.

При взаимодействии перфтогоризобутенилизотиоцианата (**69**) с триэтилфосфитом образуется диэтиловый эфир фосфоновой кислоты **70** за счет нуклеофильной атаки трехвалентного фосфора по атому углерода связи $\text{C}=\text{S}$, при этом атом фтора при кратной связи не замещается.⁶⁹



В то же время при действии триэтилфосфита на тион **71** получается продукт **72**, не содержащий атома фосфора.⁷⁰

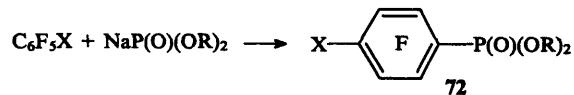


3. Реакция Михаэлиса–Беккера в полифторароматическом ряду

Реакции перфтогорелфинов с диалкилфосфитами удалось реализовать лишь в радикальных условиях⁷¹, в результате чего была получена смесь теломерных фторированных алкилфосфоновых эфиров типа $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ ($n = 1 \div 7$). Алкиловые эфиры дифторметилфосфоновой кислоты были синтезированы из хлордифторметана и диалкилфосфита натрия.⁷²



Показано,⁷³ что пентафторзамещенные производные бензола и пентафторпиридина вступают в реакцию Михаэлиса–Беккера с натриевыми солями диметил- и диэтилфосфитов в тетрагидрофуране и дают с выходом 10–60% соответствующие эфиры полифторарилфосфоновых кислот **72**.



$\text{X} = \text{NO}_2, \text{CN}, \text{CF}_3, \text{H}, \text{F}, \text{OMe};$
 $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$

Низкий выход эфиров полифторарилфосфоновых кислот, возможно, обусловлен взаимодействием нуклеофила с атомом фосфора.⁷⁴ Аналогично реакция Михаэлиса–Беккера протекает с пентахлорбензолом,⁷⁵ гексахлорбензолом⁷⁶ и некоторыми хлорсодержащими гетероциклическими соединениями.⁷⁷ Иодбензол взаимодействует с натриевой солью диэтилфосфита с образованием фенилдиэтилфосфоната только при проведении реакции при облучении.⁷⁷

III. Р-Нуклеофильные реагенты как синтоны в синтезе перфторированных органических соединений, не содержащих атомов фосфора

Как было уже показано выше, при реакции фосфинов с перфторолефинами и полифторароматическими соединениями первоначально образуются фторфосфораны, которые в некоторых случаях оказались весьма устойчивыми веществами. Стабильность фторфосфоранов определяется электроотрицательностью атомов заместителей при фосфоре: ее увеличение приводит к повышению устойчивости фосфорана.

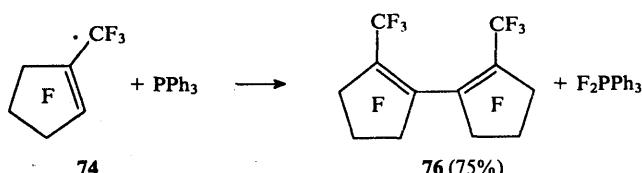
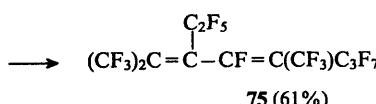
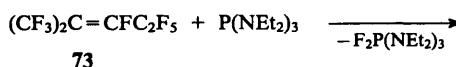
При расщеплении связей Р—Х в фосфоранах генерируется стабильный фосфониевый катион. Такое расщепление контролируется термодинамическими факторами. В силу этого энергетически более выгодно оказывается расщепление связи Р—С, а не Р—F и Р—O (см.⁷⁸).

Еще более эффективен термолов фосфорана, сопровождающийся образованием связи Р=O.

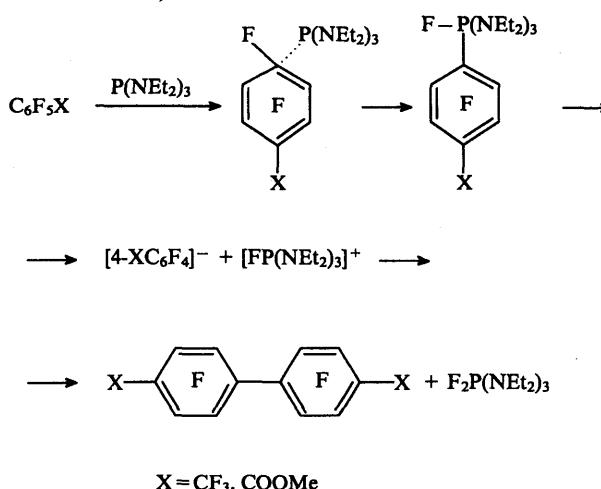
Эти предпосылки позволили предположить, что для фосфоранов определенной структуры можно ожидать генерации карбанионов, переноса органического фрагмента в качестве аниона и образования новой связи С—С. Причем при проведении синтеза необязательно предварительно выделять фосфоран, главное, чтобы такой фосфоран образовался в ходе реакции, и тогда возможна реализация всего процесса в одну стадию. Рассмотрим некоторые примеры реакций, в которых триалкилфосфины или трифенилфосфин являются реагентами для синтеза фторфосфоранов, последующие взаимодействия которых с полифторированными ненасыщенными соединениями могут привести к образованию новых связей С—С. В этом случае возможна реализация всего процесса в одну стадию. В связи с этим рассмотрим прежде всего реакции триалкилфосфинов или трифенилфосфина с перфторорганическими соединениями, имеющими подвижные атомы фтора.

1. Реакции перфторорганических соединений с триалкил- и трифенилфосфинами в присутствии С-электрофилов

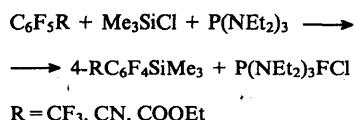
Найдено,⁷⁹ что реакция фторолефинов с тремя перфторалкильными заместителями с фосфинами приводит к восстановительной димеризации этих олефинов, в результате которой образуются сопряженные диены. Так, при действии гексаэтилтриамидофосфита на перфтор-2-метилпент-2-ен (73) или трифенилфосфина на перфтор-1-метилцикlopент-1-ен (74) образуются перфтор-2,5-диметил-3-этилокта-2,4-диен (75) и перфтор-1-метил-2-(2'-метилцикlopент-1'-енил)-цикlopент-1-ен (76) соответственно.



Согласно данным,⁸⁰ при взаимодействии соединений типа C₆F₅X с гексаэтилтриамидофосфитом образуются симметричнозамещенные октафтодифенилы, а в случае реакции с пентафтогидридом — октафт-4,4'-дипиридил (выход 50–60%).



Можно предположить, что в реакциях перфторалкенов или замещенных перфторбензолов на первой стадии происходит атака трехвалентным фосфором электрофильного атома углерода кратной связи или бензольного кольца с последующей миграцией фтор-аниона к фосфору. Образующийся фосфоран термически неустойчив и разрушается, давая фосфониевый катион и перфторалкенильный или пентафтогенильный анион, которые далее реагируют с исходными субстратами, давая продукты реакции. Генерируемый таким путем пентафтогенильный анион может далее реагировать как с исходным полифторароматическим субстратом, так и с другими соединениями, имеющими более подвижные атомы галогена. Например, добавление к смеси октафтогидуола и гексаэтилтриамидофосфита trimethylchlorsilana приводит к 4-трифторметилтетрафторфенилtrimethylsilanu.⁸¹ В реакцию также были введены пентафтогидрид и 3-хлортрифтогидримидин.

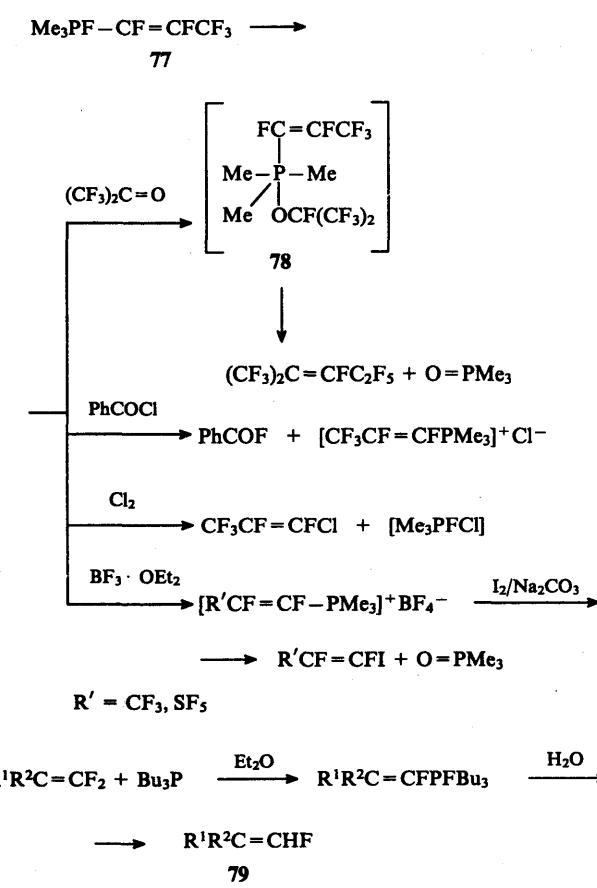


Это открывает путь к синтезу различных полифторпроизводных элементов IV–VI групп, ранее труднодоступных. Особенно важно, что этим методом можно получать соединения, имеющие в бензольном кольце сильные электроноакцепторные заместители.

Показано,⁸² что фосфоран 77, образующийся в реакции trimethylfосфина с гексафтогидропропиленом, реагирует далее с гексафтогидропропионом в присутствии фторид-иона, давая окись trimethylfосфина и перфтор-2-метилпентен-2. Авторы полагают, что эти продукты получаются за счет разложения фосфорана 78. На схеме 5 приведены другие реакции фосфорана 77.

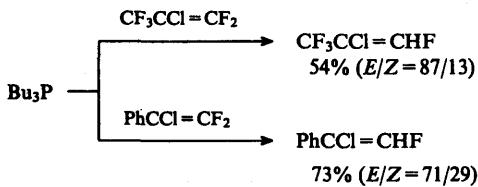
С использованием этого подхода разработан метод восстановления перфторолефинов. На первой стадии этой реакции из перфторолефина и tributyлфосфина образуется фторфосфоран, последующий гидролиз которого приводит к олефину 79. Формально эту реакцию можно рассматривать как замещение атома фтора при кратной связи на атом водорода.^{83, 84}

Схема 5



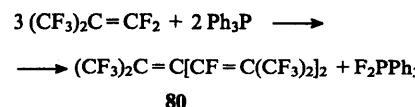
R ¹	R ²	E/Z	Выход 79, %
CF ₃	F	100(E)	97
CF ₃ (CF ₂) ₂	F	100(E)	72
CF ₃ (CF ₂) ₄	F	100(E)	85
Ph	CF ₃	12/88	100
Ph	C ₂ F ₅	100(Z)	47
4-MeOC ₆ H ₄	CF ₃	9/91	100

Поскольку при действии трибутилфосфина на перфторхлоролефены затрагивается атом фтора, а не хлор, то в конечном продукте формально отщепляется атом фтора.



Гидролиз *цис*-изомера винилфосфорана во влажном ДМФА идет стереоселективно. При проведении реакции β,β -дифторстиrola с трибутилфосфином в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ получается *транс*-изомер винилфосфониевой соли, подвергающийся далее гидролизу. Селективность образования Z- и E-изомеров равна 100%, однако она снижается при введении в алкин наряду с перфторалкильной группой таких заместителей, как фенил и *n*-метоксицинил.

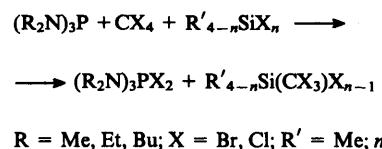
В отличие от упомянутых выше примеров, в которых трифенилфосфин выступает как нуклеофильный реагент и конечный продукт содержит атом фосфора, в реакции с перфторизобутиленом он выступает в качестве дефторирующего агента и конечный продукт – 1,1-дивинилалкен 80 – не содержит атома фосфора.⁸⁵



Авторы полагают, что данный триен 80 образуется из промежуточного фторфосфорана.

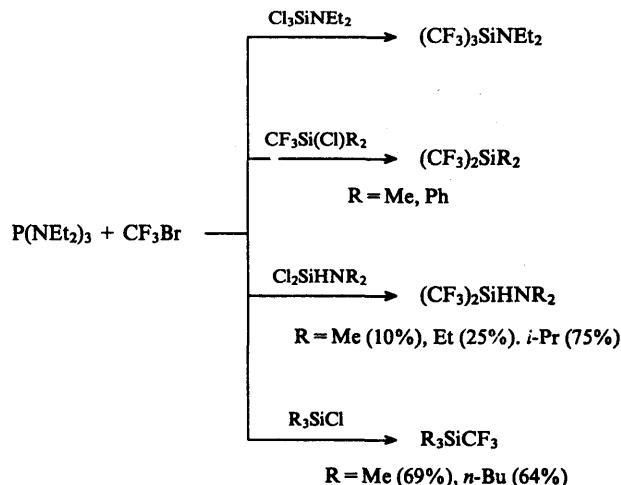
2. Использование систем перфторалкилбромиды (или полифторбромбензолы) – гексаэтилтриамидофосфит в качестве нуклеофильных реагентов

Если ароматические соединения содержат малоподвижный атом галогена, например иод или бром, то возможна ситуация, когда скорость нуклеофильного замещения такого галогена трехвалентными производными фосфора очень мала и имеет место лишь поляризация связи C–Hal под влиянием атома фосфора. Однако и в этом случае можно реализовать нуклеофильные свойства такого комплекса. Оказалось, что система гексаэтилтриамидофосфит–алкилбромид является уникальным нуклеофильным реагентом. Эта система получила широкое применение в органическом синтезе в последние годы, что обусловлено образованием на промежуточной стадии тригалогенметаниона, проявляющего высокую реакционную способность к протонодонорным и электрофильтальным реагентам.^{86, 87}

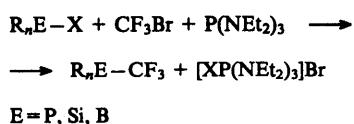


Руппертом с сотр.^{88, 89} было показано, что в эту реакцию вступает и трифторметан. Позднее оказалось, что система $\text{CF}_3\text{Br}-\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ является достаточно универсальной и ее можно использовать в качестве реагента для введения трифторметильной группы. Так, показано,^{90, 91} что эта система эффективна в синтезе различных кремнийорганических соединений (схема 6).

Схема 6

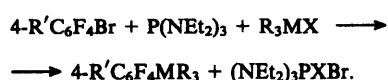


Вместо триметилгалогенсиланов можно использовать триметилсилилазид, триметилизоцианат и триметилизоцианат.^{92, 93} Авторы работ^{94–99} использовали систему $\text{CF}_3\text{Br}-\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ для тригалогенметилирования органических соединений фосфора, содержащих связи P–Hal, а авторы¹⁰⁰ – для метилирования соединений бора.



Ваксельман¹⁰¹ применил систему $CF_3Br - P(NEt_2)_3$ для прямого введения трифторметильной группы в анилины.

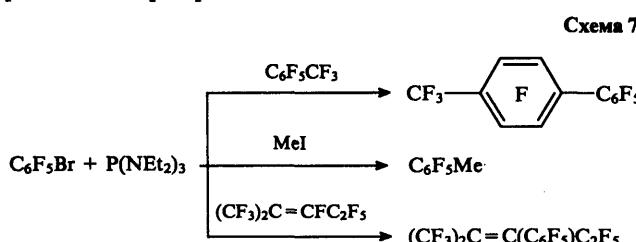
В работе¹⁰² вместо системы $CF_3Br - P(NEt_2)_3$, была использована система $C_6F_5Br - P(NEt_2)_3$. На ее основе разработан метод синтеза полифторарилсодержащих силанов, германов и станинов.



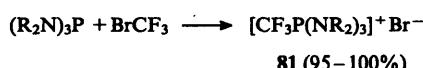
$R = Me, Et; R' = F, PrO, CF_3;$
 $M = Si (66\%), Ge (57\%), Sn (50\%); X = Cl, Br$

Пентахлорбензол, бромбензол, 3-бромобензотрифтормид и бензилбромид в тех же условиях в реакцию не вступают. Пентафториодбензол реагирует с этой системой, давая пентафторфенилметилсилан.

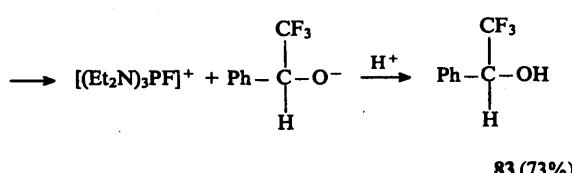
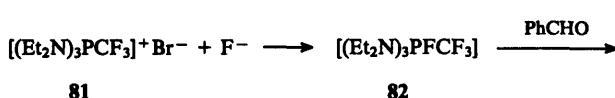
В системе $C_6F_5Br - P(NEt_2)_3$ нуклеофильный атом фосфора атакует атом брома, давая фосфониевый катион и карбанион. Последующее превращение этих частиц зависит от присутствия С-электрофилов. Показано,^{102, 103} что эта система удобна для введения полифторарильного фрагмента в полифторарomaticкие соединения и перфтторолефины. Некоторые реакции показаны на схеме 7.



Взаимодействие CF_3Br с $P(NR_2)_3$ ($R = Me, Et$) приводит к фосфониевой соли **81** с практическим количественным выходом,¹⁰⁴ структура последней подтверждена данными спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурным анализом.

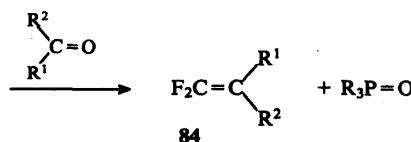


В случае же CF_3I и $P(NEt_2)_3$ образуются другие продукты, а именно $CF_3P(NEt_2)_2$ и соль $[(Et_2N)_4P]^+ I^-$.¹⁰⁵ Соль **81** стабильна до температуры плавления. Высокий положительный заряд на атоме фосфора в этом соединении способствует протеканию реакции с фтор-анионом (источники CsF, TASF и др.). В качестве промежуточного интермедиата в этой реакции образуется фторфосфоран **82**. Последний реагирует, например, с бензальдегидом с образованием спирта **83**.



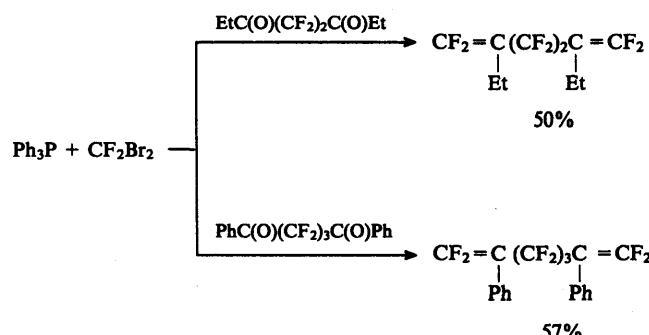
Фосфониевые соли могут реагировать с солями типа **81** и по другому пути. Так, при наличии избытка Р-нуклеофила

образуется соответствующий илид, обладающий высокими нуклеофильными свойствами. Он реагирует с альдегидами и кетонами с образованием терминальных олефинов.¹⁰⁶

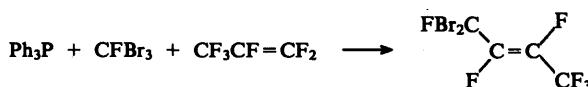


R	R ¹	R ²	Выход 84 , %
Ph	Ph	H	65
	C ₆ F ₅	H	20
	Ph	CF ₃	85
	C ₆ H ₁₁	CF ₃	90
	Ph	C ₂ F ₅	82
	3-BrC ₆ H ₄	CF ₃	83
	Ph	Me	81
	Ph	Et	82
	Et	Et	75
	Me	Me	60
NMe ₂	Ph	CF ₃	25

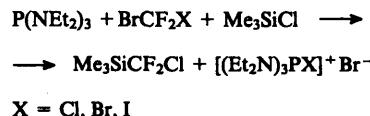
Аналогично реагируют и полифторированные кетоны.



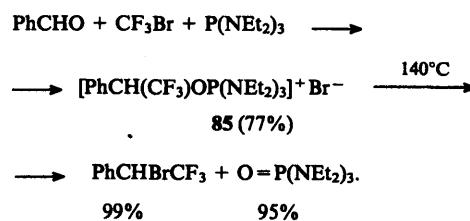
Система $Ph_3P - CFBr_3$ способна реагировать с перфтторолефинами, замещая фтор при кратной связи на группу $CFBr_2$.¹⁰⁷



Вместо трифенилfosфина можно использовать $P(NEt_2)_3$.¹⁰⁸

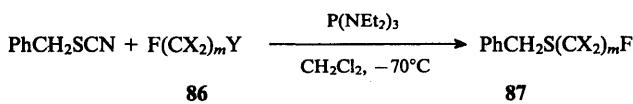


При взаимодействии системы $CF_3Br - P(NEt_2)_3$ с бензальдегидом¹⁰⁹ образуется фосфониевая соль **85**, которая, рас-



падаясь при 140°C, дает не спирт **83**, а α -бромзамещенный фенилэтан. В данном случае из-за выгодности образования соединения фосфора со связью P=O промежуточный карбкатион реагирует с анионом брома, давая конечный продукт реакции. Реакция носит общий характер, и в нее были введены перфторалкилбромиды с различной длиной углеродной цепи (от 2 до 6).

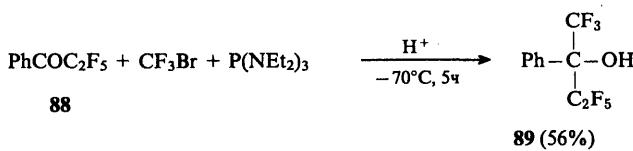
Согласно данным работы,¹¹⁰ хлор- и бромалканы **86** в присутствии P(NEt₂)₃ реагируют с PhCH₂SCN, давая продукт замещения нитрильной группы **87**.



X = Cl, F; Y = Cl, Br; m = 1 ÷ 3

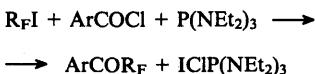
При взаимодействии системы C₂F₅I – P(NEt₂)₃ с хлорангидридом бензойной кислоты¹¹¹ в неполярном растворителе образуется продукт замещения атома хлора – соответствующий кетон (выход 58%).

При взаимодействии частично фторированных жирно-ароматических кетонов **88** с реагентом CF₃Br – P(NEt₂)₃ получается третичный спирт **89**.



В то же время в случае фторангидрида бензойной кислоты реакция идет очень медленно, и в конечном итоге образуется не третичный спирт, а продукт этерификации им бензойной кислоты. Выход сложного эфира составляет 81%.

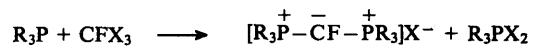
В присутствии P(NEt₂)₃ полифторалкилиодиды реагируют с различными ароилхлоридами с образованием полифторалкиларилкетонов¹¹² (табл. 6).



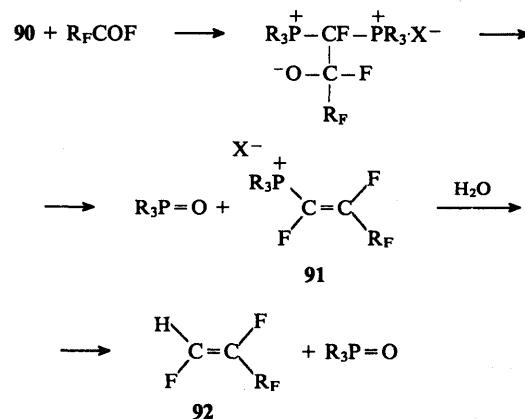
Первичным актом этой реакции является нуклеофильная атака атомом фосфора атома иода. Последующая нуклеофильная атака анионоидной полифторалкильной группой присутствующего в реакционной смеси электрофила дает соответствующий кетон и фосфоран.¹¹³ Обычно реакция между фосфониевым илидом и ацетилгалогенидом приводит к продукту ацилирования илида. Здесь же реализуется реакция Виттига. Это было использовано для получения олефинов, исходя из ацилгалогенида.¹¹⁴

Таблица 6. Реакция полифторалкилиодидов с ароилхлоридами в присутствии гексазилтриамидофосфита¹¹²

ArCOCl	R _F I	Время, ч	Выход, %
4-ClC ₆ H ₄ COCl	CF ₃ (CF ₂) ₅ I	6	41
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ COCl	CF ₃ (CF ₂) ₇ I	6	36
4-ClC ₆ H ₄ COCl	Cl(CF ₂) ₄ I	3.5	42
PhCOCl	Cl(CF ₂) ₄ I	6	43
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ COCl	Cl(CF ₂) ₄ I	4	43
4-ClC ₆ H ₄ COCl	Cl(CF ₂) ₆ I	5	41
PhCOCl	Cl(CF ₂) ₆ I	6	41
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ COCl	Cl(CF ₂) ₆ I	6.5	40

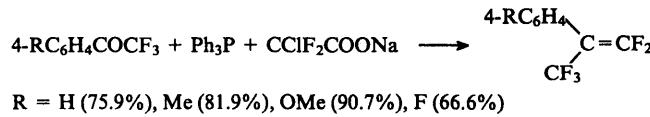


R = Bu, Ph; X = Cl, Br **90** (90–95%)

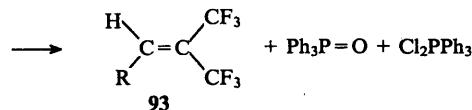
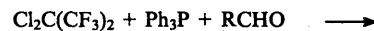


R _F	Выход 91, %	Выход 92, %
C ₂ F ₅	80	62
n-Pr	82	52
CF ₂ Cl	73	50
MeOOCF ₂	70	20
CF ₃ (CF ₂) ₂ OCF(CF ₃)	75	49

Для получения илидов фосфора можно применять разнообразные алкилгалогениды. Системы Ph₃P – CF₂Br₂¹⁰⁶ и Ph₃P – CClF₂COONa¹¹⁵ были использованы для синтеза 2-фенилпентафторпропена из 4-RC₆H₄COCF₃.



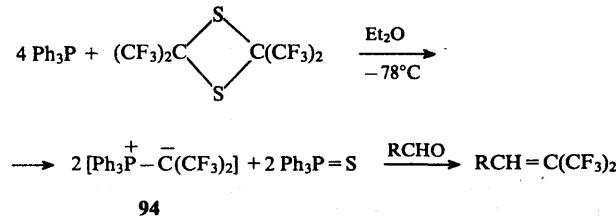
Разработан¹¹⁶ удобный метод синтеза 1,1-бис-(трифторметил)замещенных алkenов **93** из альдегидов и 2,2-дихлоргексафторпропана в присутствии трифенилфосфина.



R = Et (31%), Pr (22%), 4-ClC₆H₄ (88%), 4-MeOC₆H₄ (27%), C₆H₁₁ (4%), Cl₂C=CH (83%), Ph (54%), Me₂CHCHCl (62%)

Механизм этой реакции пока неясен. Предполагается два пути: либо карбанион реагирует прямо с альдегидом, либо промежуточно образуется илид фосфора, далее реагирующий с альдегидом.

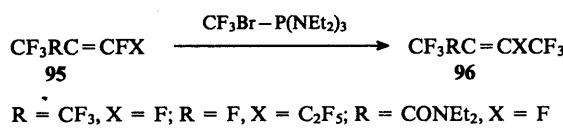
Илид фосфора **94** может быть получен и по реакции трифенилфосфина с *тетракис*-(трифторметил)-1,3-дитиетаном.¹¹⁷ Его дальнейшее взаимодействие с альдегидами приводит к соответствующим перфторолефинам.



R	Ph	C ₆ F ₅	Me(CH ₂) ₅
Выход олефина, %	99	100	100
R	MeCHPh	PhCH=CH	4-MeOC ₆ H ₄
Выход олефина, %	61	60	52

Показана¹¹⁸ эффективность использования системы Ph₃P—F₃CCl₃ в реакциях с альдегидами, в результате которых образуются трифторметилолефины. С ароматическими и α,β-ненасыщенными алифатическими альдегидами реакция идет с высокой стереоселективностью (образуются исключительно Z-изомеры), тогда как с другими алифатическими альдегидами получается смесь Z- и E-изомеров в отношении от 2:1 до 3:1.

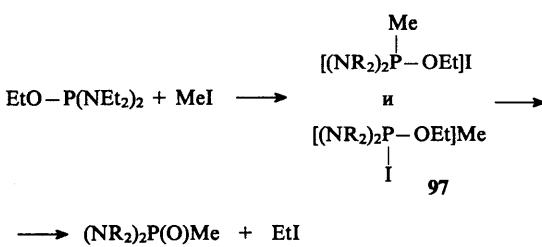
Высокореакционноспособные перфторолефины **95** в мягких условиях реагируют с системой CF₃Br—P(NEt₂)₃, давая продукты монозамещения **96** (см. ¹¹⁹).



В реакции перфтор-2-метилпент-2-ена и амида перфторакриловой кислоты с этой системой наряду с монозамещенными продуктами (выход 45 и 34% соответственно) образуются продукты замещения двух атомов фтора. При реакции с перфторизобутиленом получается смесь изомерных перфтордиенов, а с октафтортолуолом — смесь изомерных перфторксилолов с выходом всего 7%.

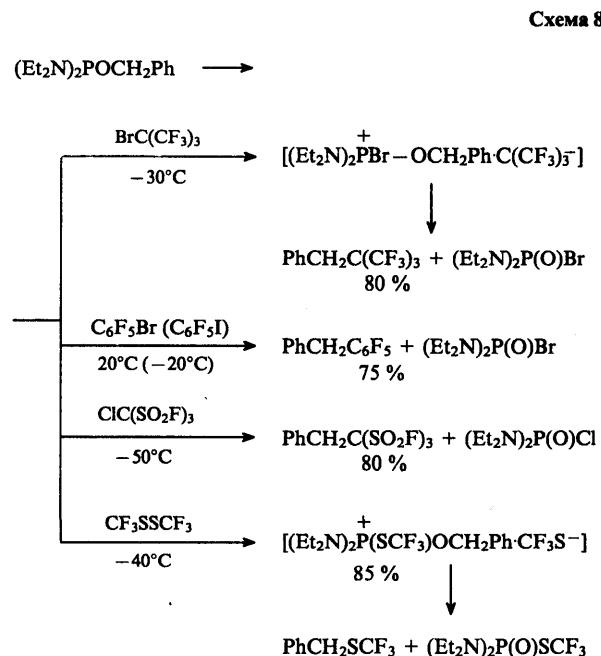
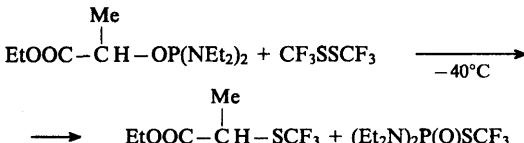
3. Реакции с фосфинами, содержащими одновременно связи P—O и P—N.

Еще Михаэлис¹²⁰ сообщил о двух устойчивых квазифониевых солях **97**, образующихся при действии бис-(диалкиламино)аллоксифосфитов на иодистый метил, которые медленно разлагаются по схеме:



Авторы работы¹⁰¹ развили это наблюдение и показали, что такие фосфиты экзотермически реагируют с фторсодержащими электрофилами, имеющими подвижные группы, такие как Br, SCF₃ и др., с образованием бис-(диэтиламино)галогенфосфонатов и фторированных соединений с новыми C—C-связями. Таким образом появилась возможность синтезировать ряд труднодоступных фосфорсодержащих соединений. Некоторые примеры таких реакций приведены на схеме 8.

Вместо бензильного остатка могут быть использованы и другие группировки, например



IV. Заключение

Приведенные в обзоре примеры показывают, что Р-содержащие нуклеофилы играют важную роль не только в синтезе фосфорорганических соединений, содержащих перфторированные заместители, но и в осуществлении реакций, в которых они выступают в качестве синтонов. Это позволило разработать оригинальные методы получения соединений с новыми C—C-связями. Несомненно, все это обогатило синтетическую органическую химию арсеналом новых подходов к целенаправленному синтезу интересных органических соединений. Можно ожидать дальнейшего развития этой области химии и раскрытия новых возможностей реакций фосфорсодержащих нуклеофилов с ненасыщенными галогенсодержащими веществами. Автор не претендует на исчерпывающую полноту библиографии, представленной в данном обзоре, однако в нем в полной мере отражены основные направления исследований как в области способов получения фторорганических соединений, так и в области основных тенденций в развитии методов введения фосфорорганических фрагментов в различные молекулы, а также в области применения фосфорорганических синтонов для синтеза соединений с новыми углерод-углеродными связями. Автор надеется, что данный обзор будет полезен не только исследователям, работающим в области органической химии фтора, но и более широкому кругу химиков-синтетиков.

Литература

1. Э.Е.Нифантьев. *Химия фосфорорганических соединений*. Изд-во МГУ, Москва, 1971
2. В.В.Тюленева, Е.М.Рохлин, И.Л.Кнуянц. *Успехи химии*, 51, 3 (1982)
3. Г.Г.Фурин. В кн. *Реакционная способность полифторароматических соединений* (Под ред. Г.Г.Якобсона). Наука, Новосибирск, 1981. С.97
4. А.А.Казыров, Е.М.Рохлин. *Успехи химии*, 57, 1488 (1988)
5. R.G.Harvey, E.R.De Sombre. In *Topic in Phosphorus Chemistry*. Vol.1. Interscience, New York, 1964. P.57
6. U.Allwörden, G.-V.Röschenhalter. *Chem.Ztg.*, 112, 69, (1988)

7. G.-V.Röschenthaler. In *The third regular German-Soviet Symposium on Fluorine Chemistry* (Schmitten/Taunus, October 3. Abstract). Germany, 1990. P. 105
8. G.W.Parshall, D.C.England, R.V.Lindsey. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4801 (1959)
9. R.E.Banks, A.C.Harrison, R.N.Haszeldine. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 338 (1966)
10. M.Fild, P.G.Jones, K.Ruhnau. *J. Fluorine Chem.*, **54**, 388 (1992)
11. J.Brierly, J.I.Dickstein, S.Trippett. *Phosphorus and Sulfur*, **7**, 167 (1979)
12. M.A.A.Beg, H.C.Clark. *Can. J. Chem.*, **40**, 283 (1962)
13. R.N.Haszeldine. *J. Chem. Soc.*, 4259 (1952)
14. R.N.Haszeldine, B.O.West. *J. Chem. Soc.*, 3631 (1956)
15. D.J.Burton, S.Shinya, R.D.Howells. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3689 (1979)
16. R.F.Stochel, F.Megson, M.T.Beachem. *J. Org. Chem.*, **33**, 4395 (1968)
17. M.A.Howells, R.D.Howells, N.C.Baenziger, D.J.Burton. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5366 (1973)
18. D.G.Naae, D.J.Burton. *J. Fluorine Chem.*, **1**, 123 (1971)
19. D.G.Naae, D.J.Burton. *Synth. Commun.*, **3**, 197 (1973)
20. D.J.Burton. *J. Fluorine Chem.*, **23**, 339 (1983)
21. Г.Камай. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 923 (1952)
22. H.D.Davis, R.Harace. *Pat 2742510 US* (1956)
23. И.Л.Кнуянц, Е.Я.Первова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1409 (1962)
24. B.Boutevin, Y.Hervaud, Y.Pietrasanta. *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 373 (1982)
25. G.Bauer, G.Hagele. *Z. Naturforsch.*, **34b**, 1249 (1979)
26. R.E.Banks, V.Murtagh, E.Tsiliopoulos. *J. Fluorine Chem.*, **52**, 389 (1991)
27. A.E.Platt, B.Tittle. *J. Chem. Soc. C*, 1150 (1967)
28. D.J.Burton, R.M.Flynn. *J. Fluorine Chem.*, **10**, 329 (1977)
29. Г.Камай. *Докл. АН СССР*, **79**, 795 (1951)
30. A.F.Isbell. *Pat. 266675 US* (1961); *Chem. Abstr.* **58**, 11394 (1963)
31. D.J.Burton, R.M.Flynn. *Synthesis*, 615 (1979)
32. K.Masao, A.Katsuyki, A.Yonezoh, Y.Masaaki. *Repts. Res. Lab. Asahi Glass Co.*, **32**, 117 (1982)
33. N.Matsuo, A.S.Kende. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **64**, 3193 (1991)
34. И.Л.Кнуянц, Е.Я.Первова, В.В.Тюленева. *Докл. АН СССР*, **129**, 576 (1959)
35. И.Л.Кнуянц, Е.Я.Первова, В.В.Тюленева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1576 (1963)
36. И.Л.Кнуянц, Р.Н.Стерлин, В.В.Тюленева, Л.Н.Пинкина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1123 (1963)
37. И.Л.Кнуянц, В.В.Тюленева, Е.Я.Первова, Р.Н.Стерлин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1797 (1964)
38. U.Allwörden, G.-V.Röschenthaler. *Chem.-Zeit.*, **109**, 81 (1985)
39. И.Л.Кнуянц, Р.Н.Стерлин, В.В.Тюленева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1123 (1963)
40. R.Dittrich, G.Hagele. *Phosphorus and Sulfur*, **10**, 127 (1981)
41. А.Ф.Гонтарь, Н.А.Тильнурова, Э.Г.Быховская, И.Л.Кнуянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2379 (1977)
42. А.А.Кадыров, Е.М.Рохлин, М.В.Галахов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1885 (1988)
43. Н.П.Гамбариан, Д.П.Дельцов, В.А.Лившиц, Е.Г.Тер-Габриэлян. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2344 (1986)
44. Г.Г.Фурин, А.В.Рогоза. *І-й Українсько-Немецький симпозіум по хімії фтора* (Одеса, 20–25 вересня. Тезиси докладів). 1992. С.18
45. G.Bauer, G.Hagele. *Z. Naturforsch.*, **34b**, 1252 (1979)
46. G.Bauer, G.Hagele. *Angew. Chem.*, **89**, 493 (1977)
47. A.W.Frank. *J. Org. Chem.*, **30**, 3663 (1965)
48. A.W.Frank. *J. Org. Chem.*, **31**, 1917 (1966)
49. A.W.Frank. *J. Org. Chem.*, **31**, 1521 (1966)
50. J.D.Park, C.K.Furuta. *Tetrahedron Lett.*, 393 (1969)
51. С.З.Ивин, В.К.Проморенко, Е.А.Фокин. *Журн. орг. химии*, **39**, 1058 (1969)
52. И.Л.Кнуянц, Э.Г.Быховская, В.Н.Волковицкий, В.Ф.Плотников, М.В.Галахов, Л.И.Рагулин. *Журн. Всеукр. хим. о-ва им. Д.И.Менделеєва*, **17**, 598 (1972)
53. У.Утебаев, Е.М.Рохлин, Э.П.Лурье, И.Л.Кнуянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 142 (1976)
54. И.Л.Кнуянц, У.Утебаев, Е.М.Рохлин, Э.П.Лурье, Е.И.Мысов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 875 (1976)
55. У.Утебаев, Е.М.Рохлин, Э.П.Лурье, И.Л.Кнуянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1463 (1975)
56. E.T.McBee, J.Stark, R.Hignaus, T.Hodgins. *V Международный симпозиум по химии фтора* (Тезисы докладов). Наука, Москва, 1969
57. Л.Н.Марковский, Г.Г.Фурин, Ю.Г.Шермолович, Г.Г.Якобсон. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2839 (1977)
58. Л.Н.Марковский, Г.Г.Фурин, Ю.Г.Шермолович, Г.Г.Якобсон. *Журн. общ. химии*, **49**, 531 (1979)
59. Л.С.Кобрина, Г.Г.Фурин, Г.Г.Якобсон. *Журн. орг. химии*, **6**, 512 (1970)
60. А.Кирби, С.Уоррен. *Органическая химия фосфора*. Мир, Москва, 1971. С.97
61. Т.Ф.Козлова, А.Ф.Гранов, Н.Н.Мельников. *Журн. общ. химии*, **45**, 1392 (1975)
62. Н.Н.Демик, М.И.Кабачник, З.С.Новикова, И.П.Белецкая. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2432 (1992)
63. W.Boenigk, G.Hagele. *Chem. Ber.*, **116**, 2418 (1983)
64. W.Boenigk, U.Fischer, G.Hagele. *Phosphorus and Sulfur*, **16**, 263 (1983)
65. T.Ishihara, T.Maekawa, T.Ando. *Tetrahedron Lett.*, 4229 (1983)
66. T.Ishihara, T.Maekawa, T.Ando. *Tetrahedron Lett.*, 1377 (1984)
67. Р.А.Беккер, В.Я.Попкова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1123 (1982)
68. E.Kühle. *Chemistry of the Sulfenic Acids*. Stuttgart, 1973
69. С.Р.Стерлин, Б.Л.Дяткин, Л.Г.Журавкова, И.Л.Кнуянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1176 (1969)
70. Р.А.Беккер, В.Я.Попкова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1123 (1982)
71. J.Bittls, R.Joyce. *Pat. 2559754 US; Chem. Abstr.*, **46**, 1026 (1952)
72. Л.З.Соборовский, Н.Ф.Баина. *Журн. орг. химии*, **29**, 1144 (1959)
73. Л.Н.Марковский, Г.Г.Фурин, Ю.Г.Шермолович, Г.Г.Якобсон. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 867 (1981)
74. J.Burdon, I.N.Rozhkov, G.M.Perry. *J. Chem. Soc. C*, 2615 (1969)
75. M.C.Demareq. *Bull. Soc. chim. France*, 1716 (1969)
76. W.Boenigk, G.Hagele. *Chem. Ber.*, **117**, 2287 (1984)
77. *Реакции и методы исследования органических соединений*, Химия, Москва, 1966. С.41
78. R.F.Hudson. *Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry*. Acad. Press, London, New York, 1965
79. А.А.Степанов, И.Н.Рожков, И.Л.Кнуянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 701 (1981)
80. Л.Н.Марковский, Г.Г.Фурин, Ю.Г.Шермолович, О.Н.Тычкина, Г.Г.Якобсон. *Журн. общ. химии*, **49**, 710 (1979)
81. V.V.Bardin, L.S.Pressman, L.N.Rogoza, G.G.Furin. *J. Fluorine Chem.*, **54**, 298 (1991)
82. R.Bohlen, G.-V.Röschenthaler. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **578**, 47 (1989)
83. D.J.Burton, S.Shin-ya, R.D.Howells. *J. Fluorine Chem.*, **15**, 543 (1980)
84. D.J.Burton, T.D.Spawn, P.L.Heize, A.R.Bailey, S.Shin-ya. *J. Fluorine Chem.*, **44**, 167 (1989)
85. И.Л.Кнуянц, Е.Г.Тер-Габриэлян, Ю.В.Зейфман, З.В.Сафонова, Н.П.Гамбариан, Е.И.Мысов, А.И.Лущенко, П.В.Петровский. *Докл. АН СССР*, **228**, 1344 (1976)
86. А.П.Марченко, В.В.Мирошниченко, Г.Н.Койдан, А.М.Пинчук. *Журн. общ. химии*, **50**, 1897 (1980)
87. Г.Н.Койдан, А.П.Марченко, А.М.Пинчук. *Журн. общ. химии*, **60**, 709 (1990)
88. I.Ruppert, K.Schlich, W.Volbach. *Tetrahedron Lett.*, 2195 (1984)
89. W.Volbach, I.Ruppert. *Tetrahedron Lett.*, 5509 (1983)
90. G.P.Stahly, D.R.Bell. *J. Org. Chem.*, **54**, 2873 (1989)
91. H.Beckers, H.Burger, R.Eugen. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **563**, 38 (1988)
92. I.Ruppert. *J. Fluorine Chem.*, **29**, 98 (1985)
93. А.П.Марченко, С.И.Шапошников, Г.Н.Койдан, А.В.Харченко, А.М.Пинчук. *Журн. общ. химии*, **58**, 2230 (1988)
94. R.Appel, E.Hiester. *Chem. Ber.*, **114**, 2649 (1981)
95. W.Volbach, I.Ruppert. *Tetrahedron Lett.*, 5509 (1983)
96. А.П.Марченко, Г.Н.Койдан, Г.О.Барам, А.А.Кудрявцев, А.М.Пинчук. *Журн. общ. химии*, **60**, 961 (1990)
97. Г.Н.Койдан, Г.О.Барам, Е.А.Романенко, А.П.Марченко, А.М.Пинчук. *Журн. общ. химии*, **60**, 1423 (1990)

98. В.А.Олейник, Г.Н.Койдан, А.П.Марченко, А.М.Пинчук. *Журн. общ. химии*, **58**, 482 (1988)
99. W.P.Dailey, P.Rallie, D.Wasserman, D.M.Lemal. *J. Org. Chem.*, **54**, 5516 (1989)
100. H.Burger, M.Grunwald, G.Pawelke. *J. Fluorine Chem.*, **31**, 89 (1986)
101. C.Wakselman, M.Tordeux. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1701 (1987)
102. В.В.Бардин, Л.Н.Апарина, Л.С.Прессман, Г.Г.Фурин. *Изв. АН СССР Сер. хим.*, 2153 (1989)
103. V.V.Bardin, L.S.Pressman, L.N.Rogoza, G.G.Furin. *J. Fluorine Chem.*, **53**, 213 (1991)
104. A.A.Kolomeitsev, V.N.Movchun, Yu.L.Yagupolskii. *First Soviet-British Symposium on Fluorine Chemistry (Abstracts)*. Novosibirsk, Russia, 1991. P.160
105. H.G.Ang. *J.Inorg. and Nucl. Chem.*, **30**, 1715 (1968)
106. D.G.Naae, H.S.Kesling, D.J.Burton. *Tetrahedron Lett.*, 3789 (1975)
107. D.J.Burton, S.W.Hanzen, G.S.Shaw. *6th Winter Conference (Dayton Beach, Florida)*. 1983
108. V.Broicher, D.Geffken. *J. Organometal. Chem.*, **381**, 315 (1990)
109. A.Kruse, G.Siegemund, A.Schumann, I.Ruppert. *Ger. Offen DE 3801248* (1989); *Chem. Abstr.*, **112**, 77537 (1990)
110. A.A.Kolomeitsev, N.V.Ignat'ev, R.F.Skripnik. *J. Fluorine Chem.*, **54**, 318 (1991)
111. A.Kruse, G.Siegemund, I.Ruppert. *Eur. Pat. Appl. EP 302331* (1989); *Chem. Abstr.*, **111**, 77646 (1989)
112. W.-Y.Huang, C.-M.Hu, Y.-O.He, H.-F.Zhou. *J. Fluorine Chem.*, **48**, 145 (1990)
113. Y.O.Elnig umi, H.J.Emeleus. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **32**, 3211 (1970)
114. D.J.Burton, D.G.Cox. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 650 (1983)
115. D.J.Burton, F.E.Herkes. *Tetrahedron Lett.*, 1883 (1965)
116. M.Hanack, C.Korhummel. *Synthesis*, 944 (1987)
117. D.J.Burton, Y.Inouye. *Tetrahedron Lett.*, 3397 (1976)
118. Xingya Li, Weimin Fu, Shengming Ma, Xikui Jiang. *Xuaxue Xuebao*, **47**, 360 (1989); *Chem. Abstr.*, **111**, 173568 (1989)
119. Л.С.Герман, Е.И.Мысов, Е.Г.Тер-Габриэлян. *Изв. АН СССР Сер. хим.*, 491 (1990)
120. A.Michaelis. *Annalen*, **326**, 129 (1903)

PHOSPHORUS-CONTAINING NUCLEOPHILES IN REACTIONS WITH POLYFLUORINATED ORGANIC COMPOUNDS

G.G.Furin

*Novosibirsk Institute of Organic Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Prospekt Academika Lavrent'eva, 9, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, fax +7(383-2) 35-4752*

The paper reviews new experimental data on the reactions of phosphorus-containing nucleophiles (triphenylphosphine, trialkylphosphines, trialkylphosphites, hexaethyltriamidophosphate, etc.) with perfluorinated olefins, aromatic and heterocyclic compounds both with and without phosphorus. It has been shown that the reactions of hexaethyltriamidophosphate and trialkylphosphines with polyfluoroaromatic compounds and perfluoroolefins form phosphoranes which decompose with generation of aryl and alkenyl anions. The review discusses new reactions of such anions with C-electrophiles and the compounds containing mobile halogen atoms. Possible pathways of Arbuzov reactions of unsaturated perfluorinated compounds are analyzed. Potential applications of these reactions to organic synthesis are discussed.

Bibliography – 120 references.

Received July 1, 1992