

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 (трифенилфосфин, триалкилфосфины, 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 реакции 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 ценными 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 фторсодержащих 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.

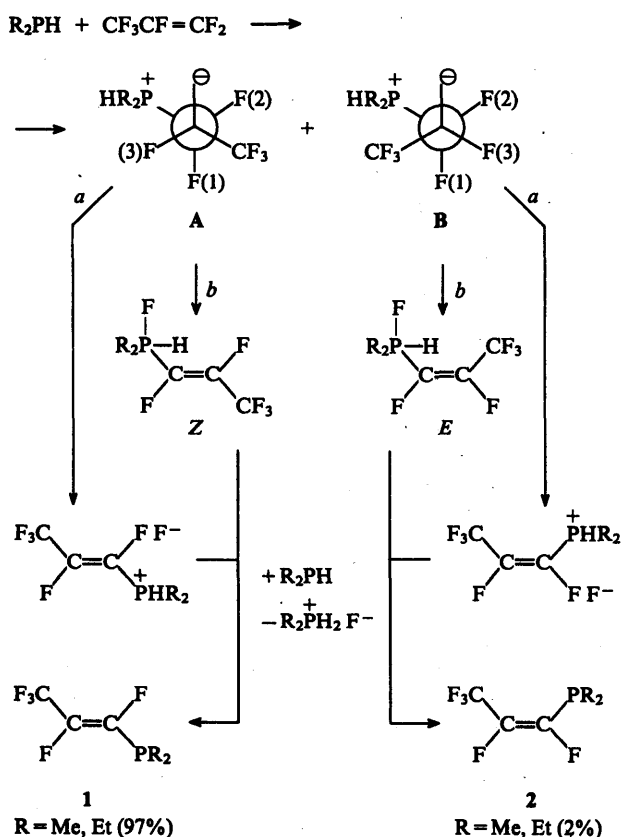
В основе расположения материала лежит характер Р-нуклеофильного реагента, поскольку именно он вносит существенные различия в поведение перфторированных соединений и определяет характер образующихся продуктов.

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 становятся 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: $\text{Ph}_3\text{P} >$

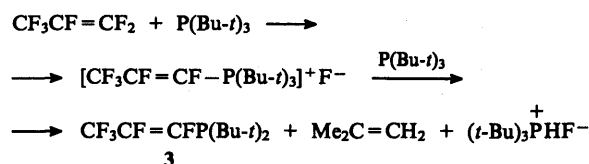


$\text{Ph}_2\text{POEt} > \text{PhP}(\text{OEt})_2 > \text{P}(\text{OEt})_3$. При действии фосфинов и фосфитов на галогенсодержащие соединения могут образовываться соединения двух типов, в которых атом фосфора либо сохраняет свою валентность (новые фосфины и фосфиты), либо изменяет на большую (например,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

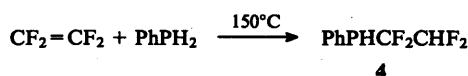
Авторы работ^{6,7} показали, что гексафторпропилен реагирует с диалкилфосфинами R_2PH , давая перфторпропильные производные и фторид фосфония $\text{R}_2\text{P}^+\text{H}_2\text{F}^-$. Реакция протекает через промежуточное образование двух 1,3-бетаинов за счет нуклеофильной атаки атома С(1) атомом фосфора. 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^- (путь а), находящегося в *транс*-положении к паре электронов атома С(2) (образующиеся при этом квазифосфониевые ионы депротонируются, давая соответствующие фосфины); либо за счет 1,2-миграции атома фтора к фосфору (путь б) (образующиеся при этом *Z*- и *E*-фторфосфораны затем дегидрофторируются).

При реакции три(*трет*-бутил)фосфина с гексафторпропиленом 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 триметилфторметана, одного из продуктов реакции перфторолефина с фосфином.

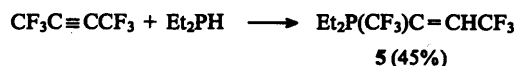


В противоположность этому при реакции фенилфосфина с тетрафторэтиленом происходит нуклеофильное присоединение по кратной связи с образованием фенилполифторэтилфосфина 4 (см.⁸).

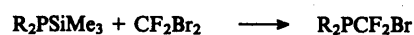
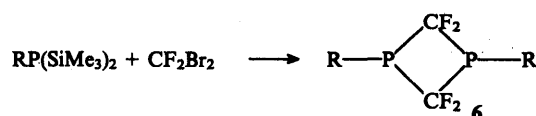


При избытке тетрафторэтилена помимо 4 получается еще и дисамещенный фосфин $\text{PhP}(\text{CF}_2\text{CHF}_2)_2$. В присутствии ингибитора полимеризации тетрафторэтилена и при соотношении реагентов 1:1 выход соединения 4 составляет 84%. Приблизительно с таким же выходом образуется и продукт присоединения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

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



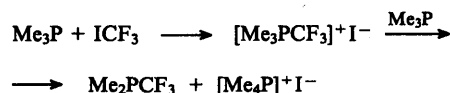
Согласно данным,¹⁰ при взаимодействии CF_2Br_2 с органил-бис-(триметилсилил)фосфином $\text{RP}(\text{SiMe}_3)_2$ и диорганил(триметилсилил)фосфином R_2PSiMe_3 (R = Ph, Bu-*t*, Me) образуются дифосфетан 6 и $\text{R}_2\text{PCF}_2\text{Br}$ соответственно.



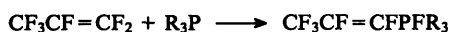
Строение соединения 6 подтверждено рентгеноструктурным анализом и спектроскопией ЯМР ^{19}F и ^{31}P . Предполагается, что дифосфетан 6 образуется через промежуточный фосфаалкен в результате его последующего термического разложения.

При взаимодействии дифенилтриметилсилилфосфина 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 трифторидометаном с образованием диметилтрифторметилфосфина и иодистой соли тетраметилфосфония.^{13, 14}



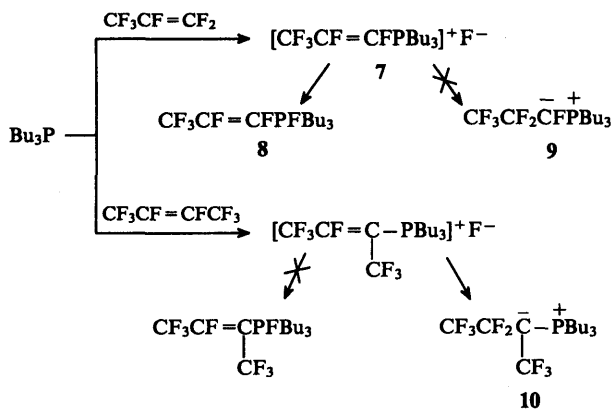
Другой тип превращений, специфический для перфторированных органических соединений, заключается в образовании фторфосфоранов. Так, авторы работы¹⁵ показали, что при реакции гексафторпропилена с трибутил- и триметилфосфином образуются трибутил- и триметилперфторпропенилфторфосфораны соответственно.



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

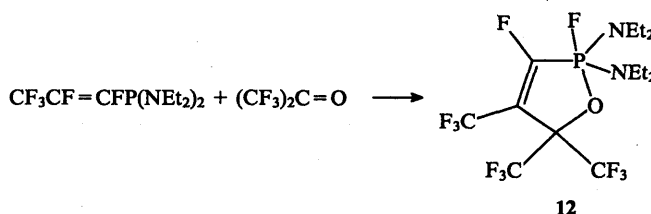
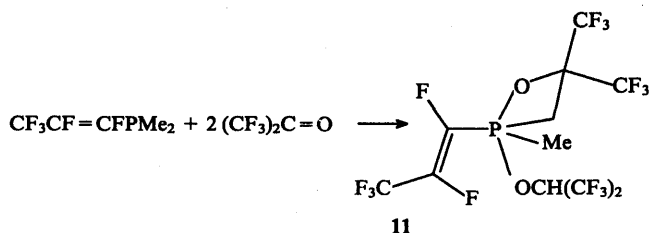
Аналогично реагируют и другие перфторалкены-1 (табл.1), причем в основном получают *транс*-изомеры (схема 1).

Схема 1

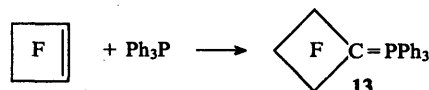


В этих реакциях первичным актом является атака нуклеофильного атома фосфора по атому углерода, приводящая к квазифосфониевой соли 7, из которой за счет 1,2-миграции аниона фтора к атому фосфора образуется соединение 8, причем ирид фосфора 9 в этой реакции не получается. В то время как в случае перфторбут-2-ена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

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

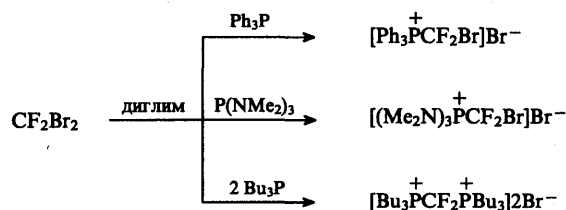


Авторы работы,¹⁶ проводя реакцию трифенилфосфина с перфторциклобутеном, получили не ирид фосфора, а 2,2,3,3,4,4-гексафтор(трифенилфосфоранилиден)циклобутан 13, строение которого позднее было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа.¹⁷



Перфторбутadiен 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 дифтордибромметана с трифенилфосфином¹⁸ или *трис*-(диметиламино)фосфином¹⁹ получают с количественным выходом фосфониевые соли. При избытке фосфина образуется дифосфониевая соль. Реакция протекает по типу $\text{S}_{\text{N}}2$.



2. Реакции Арбузова в ряду перфторированных соединений

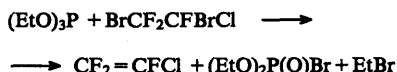
Триалкилфосфиты вызывают дегалогенирование некоторых вицинальных диалогенов.²¹

Таблица 1. Фторфосфораны, полученные по реакции трибутилфосфина с перфторолефинами¹⁵

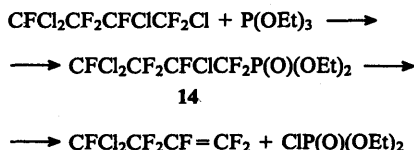
Олефин	Продукт реакции	Выход, %	E/Z
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CF}_2$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CFPF}(\text{Bu}-n)_3$	81	100 (Z)
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{CF}_2$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{CFPF}(\text{Bu}-n)_3$	83	100 (Z)
$\text{CF}_3\text{CPh}=\text{CF}_2$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

Таблица 2. Реакция перфторгалогеналканов с триэтилфосфитом²⁰

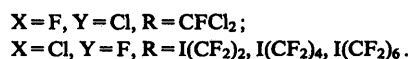
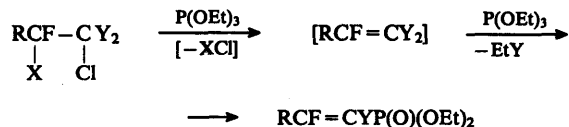
Исходное соединение	Продукт реакции	Выход, %
$I(CF_2)_6CFCICF_2Cl$	$I(CF_2)_6CF=CF_2$, $I(CF_2)_6CF=CFP(O)(OEt)_2$	23, 50
$I(CF_2)_4CFCICF_2Cl$	$I(CF_2)_4CF=CF_2$, $I(CF_2)_4CF=CFP(O)(OEt)_2$	38, 46
$I(CF_2)_2CFCICF_2Cl$	$I(CF_2)_2CF=CFP(O)(OEt)_2$	43.5
$ClCF_2CFCI(CF_2)_4CFCICF_2Cl$	$(EtO)_2(O)PCF=CF(CF_2)_4CF=CFP(O)(OEt)_2$	17



Нагревание триалкилфосфитов с $Cl(CF_2CFCl)_nCl$ 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.

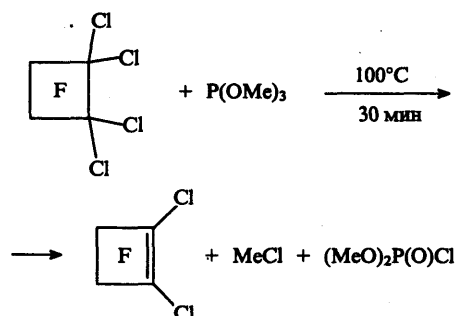


В работах^{20, 23, 24} показано, что при реакции триэтилфосфита с α, β -дихлор- ω -иодперфторалканами действительно происходит дегалогенирование, но образуется смесь ω -иодперфторалк-1-енов и диэтиловых эфиров ω -иодперфторалкенил-1-фосфоновых кислот (табл. 2).



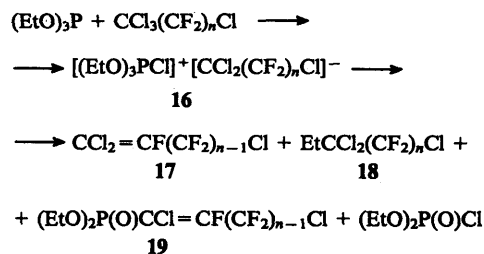
Авторы²³ предполагают иную схему процесса дегалогенирования, заключающуюся в первоначальном отщеплении двух vicinally расположенных атомов галогена с образованием диэтилхлорфосфата и ω -иодперфторалк-1-ена, который взаимодействует с триэтилфосфитом, давая продукт перегруппировки Арбузова. Лишь в случае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

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



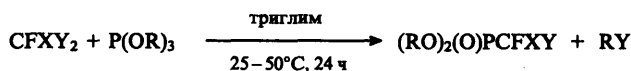
Ранее было описано²⁶ дефторирование перфтор-N-фторпиперидина под действием трифенилфосфина, приводящее к перфтор-1-азациклогексену.

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



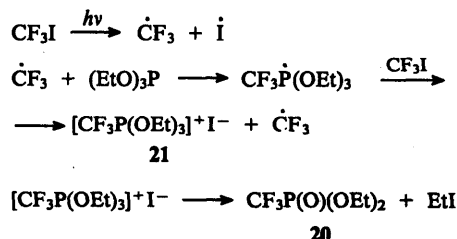
Дальнейшее превращение соли 16 приводит к продуктам дегалогенирования 17 и алкилирования 18. Кроме того, в результате реакции Арбузова с участием олефина 17 получается соединение 19.

Некоторые перфторгалогенпарафины 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 CF_3Cl , CF_3I и $CFCI_3$ инертны в условиях реакции Арбузова.^{29, 30}

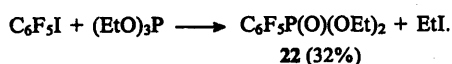
Реакцию Арбузова с участием полифторированных галогеналкилов можно проводить при УФ-облучении. Так, осуществлена реакция перфторалкилиодидов с триэтилфосфитом при УФ-облучении,³¹ приводящая к диэтиловому эфиру перфторалкилфосфоновой кислоты 20. Реакция, вероятно, протекает по следующей схеме:

Таблица 3. Взаимодействие дибромдифторметана и трибромфторметана с триалкилфосфитами $(RO)_3P$ (данные²⁸)

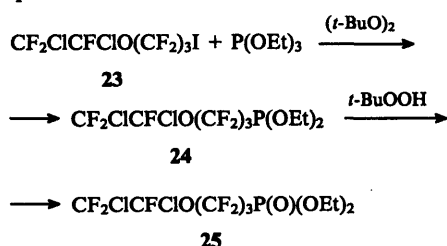
$CFXY_2$	R	Растворитель	Выход, %
CF_2Br_2	Me	Триглим	55
	Et	Диэтиловый эфир	95
	Et	Триглим	55
	n-Bu	Диэтиловый эфир	65
	i-Pr	Триглим	42
$CFBr_3$	Et	Диэтиловый эфир	78
	Et	Триглим	60
	i-Pr	Диэтиловый эфир	22

Трифторметилный 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%.

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

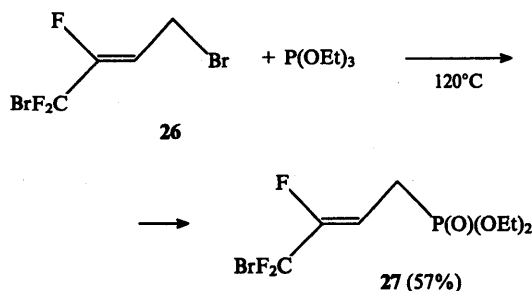


Аналогично протекает реакция перфторхлориддиалкилового эфира 23 с триэтилфосфитом в присутствии *трет*-бутилпероксида.³² Вначале образуется производное трехвалентного фосфора 24, которое затем окисляется в фосфонат 25.

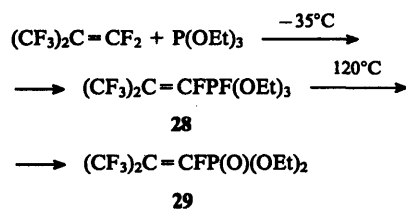


Из приведенных выше примеров видно, что преимуществом фотохимического иницирования реакции Арбузова является возможность синтеза фторсодержащих фосфонатов из доступных реагентов в одну стадию.

В реакции бромпроизводного 26 с триэтилфосфитом принимает участие группа CH_2Br , а не CF_2Br , хотя положительный заряд на атоме углерода группы CF_2Br выше, чем на атоме углерода группы CH_2Br (см.³³). При этом образуется *Z*-изомер диэтил-4-бром-3,4,4-трифторбут-2-енилфосфоната (27). Вероятно, здесь играют роль пространственные факторы.

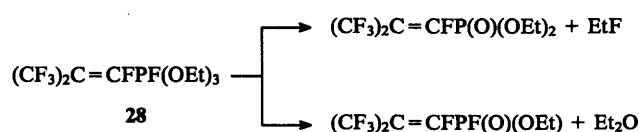


В отличие от перфторалкилгалогенидов перфторолефины легко реагируют с триалкилфосфитами с образованием эфиров перфторалкенилфосфоновых кислот (табл. 4).^{34–36} Так, перфторизобутилен бурно реагирует с триэтилфосфитом уже при $-35 \div 30^\circ\text{C}$, давая стабильный в обычных условиях фторфосфоран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

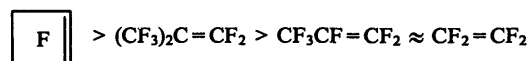


Аналогично ведут себя другие перфторолефины.^{34–39}

Взаимодействие перфторолефинов с триэтилфосфитом осуществляется в две стадии: на первой стадии реакции получается триэтоксиперфторалкенилфторфосфоран 28, который затем в более жестких условиях разлагается с образованием конечного продукта перегруппировки Арбузова – соединения 29. В случае реакции гексафторпропилена с триэтилфосфитом зафиксировать промежуточный фторфосфоран не удастся, однако конечным продуктом является диэтиловый эфир пентафторпропенилфосфоновой 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 кислотного эфира перфторалкенилфосфоновой кислоты и диэтиловому эфиру.³⁷ В этом состоит специфика реакции Арбузова для ненасыщенных перфторированных соединений.

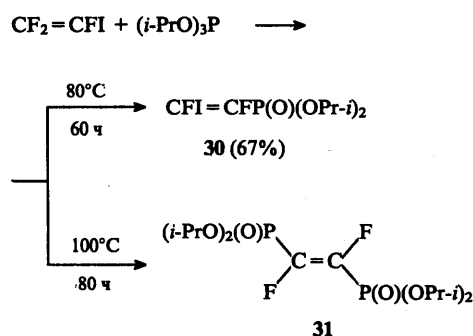


Активность перфторолефинов в реакции с триэтилфосфитом падает в следующем ряду:



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 трифториодэтилена с три(изопропил)фосфитом⁴⁰ получается *транс*-ди(изопропиловый) эфир фосфоновой кислоты 30.



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

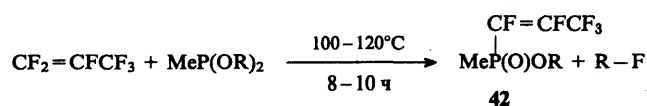
Таблица 4. Реакции перфторолефинов с триалкилфосфитами³⁶

Фторолефин	Триалкилфосфит	Продукт реакции	Выход, %
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	$(\text{EtO})_3\text{P}$	$\text{CFCl}=\text{CFP}(\text{O})(\text{OEt})_2$	10
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$(i\text{-PrO})_3\text{P}$	$\text{CF}_2=\text{CFP}(\text{O})(\text{OPr-}i)_2$	26
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$	$(i\text{-PrO})_3\text{P}$	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFP}(\text{O})(\text{OPr-}i)_2$	48
$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$	$(\text{BuO})_3\text{P}$	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFP}(\text{O})(\text{OBu})_2$	35
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$	$\text{MeP}(\text{OPr-}i)_2$	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFP}(\text{O})(\text{OPr-}i)_2$	51
		Me	
$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$	$(i\text{-PrO})_3\text{P}$	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFP}(\text{O})(\text{OPr-}i)_2$	50

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

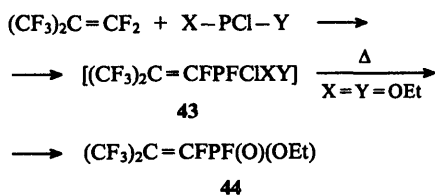
Показано,⁵⁰ что 1-тиозокси-2-хлоргексафторциклопент-1-ен при действии триэтилфосфита превращается в диэтиловый эфир 2-тиозокси-3,3,4,4,5,5-гексафторциклопент-1-ен-1-илфосфоновой кислоты (выход 63,7%).

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



R = Et, *i*-Pr

Авторы работы⁵² ввели в реакцию с перфторолефинами хлорангидриды диалкилфосфинистой, диалкилфосфористой и N,N-тетраалкилдиамидофосфористой кислот и в зависимости от заместителей и условий реакции получили различные продукты превращения промежуточно образующихся перфторизобутилфторфосфоранов 43, в частности, эфир перфторизобутилфосфиновой кислоты 44.


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

Реакционная способность хлорангидридов названных кислот по отношению к перфторизобутилену оказалась меньшей, чем реакционная способность их полных эфиров. Так, если перфторизобутилен 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:

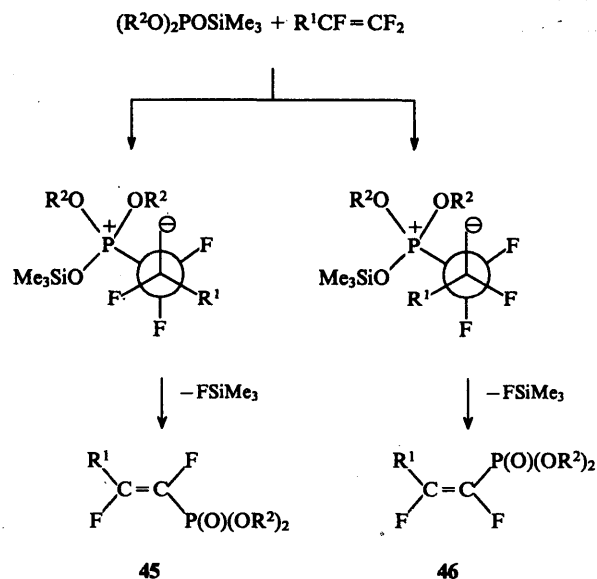


Такое снижение реакционной способности они объясняют уменьшением способности заместителей X к *p-d*-сопряжению с атомом фосфора, причем в последнем соединении *p-d*-сопряжение отсутствует.

Авторы работы ⁶ показали, что реакция фосфитов $(R^2O)_2POSiMe_3$ ($R^2 = Et, SiMe_3$) с перфторолефинами $R^1CF=CF_2$ ($R^1 = CF_3, SF_5$) дает фтортриметилсилан и фторалкенилфосфонаты **45** и **46** в соответствии с правилом Арбузова (схема 2). Предполагается, что реакция идет по пути, описанному выше для перфторизобутилена. В случае $F_3SCF=CF_2$ образуется исключительно *E*-изомер **45**, в то время как в случае $F_3CCF=CF_2$ в незначительных количествах получается и продукт *цис*-конфигурации **46**, что указывает на наличие незначительного взаимодействия между заместителями Et и SiMe₃ и атомами фтора группы CF₃.

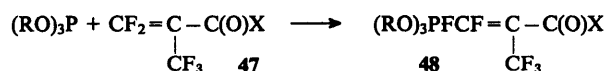
В работах ⁵³⁻⁵⁵ показано, что производные перфтормет-акриловой кислоты **47**, которая по своей реакционной

Схема 2



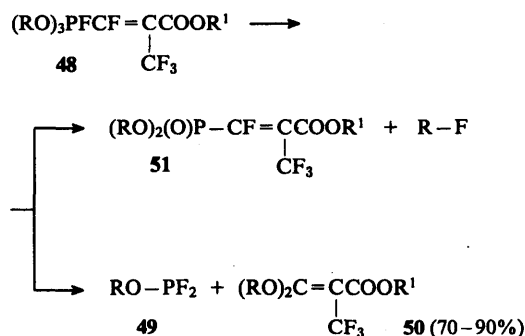
R ¹	R ²	Выход 45, %	Выход 46, %
CF ₃	Et	97	3
	SiMe ₃	99	1
SF ₅	Et	100	—
	SiMe ₃	100	—

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



R = Me, Et; X = OMe, OEt, NMe₂

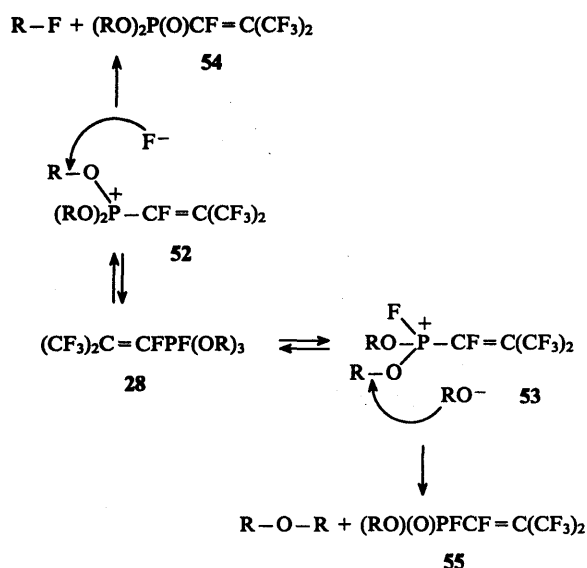
Фосфораны **48** оказались устойчивыми соединениями, разлагающимися лишь при нагревании до 115–120°C. Их даже удалось перегнать в вакууме без разложения. При этом неожиданно оказалось, что основными продуктами распада фосфорана **48** являются алкилдиаторфосфиты **49** и ацетали замещенных кетонов **50**.



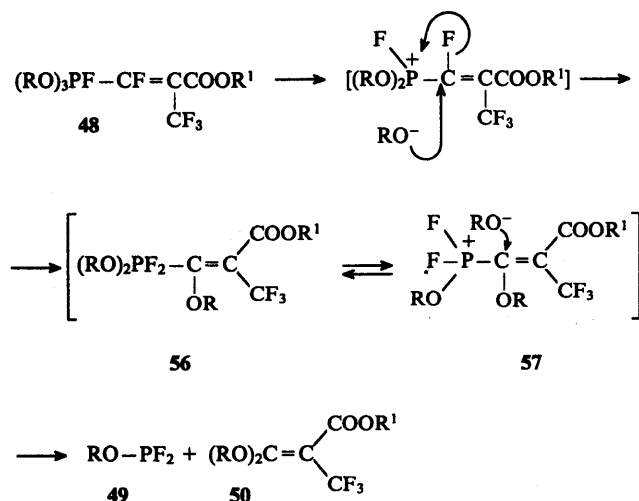
$R = \text{Me, Et}; R^1 = \text{Me, Et}$

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 алколят-иона или фторид-иона на атом углерода приводит к эфиру 54 или фторангидриду 55.



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



О возможности проведения реакции Арбузова с участием полифторароматических соединений типа $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}, \text{H}, \text{OMe}$) и триэтилфосфита говорится в работе.⁵⁶ Позднее эта реакция была изучена более подробно на примере

Таблица 5. Содержание продуктов реакции Арбузова в реакционных смесях $\text{Ar}_\text{F}\text{F} + \text{P}(\text{OEt})_3$ (данные⁵⁸)

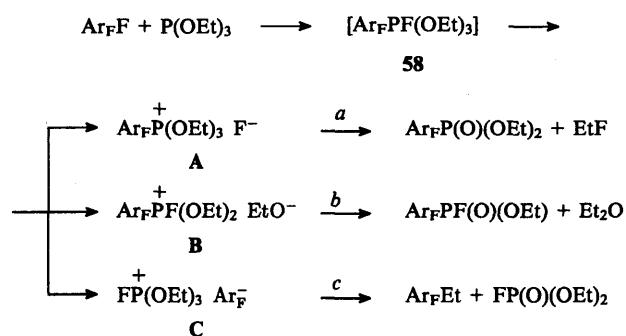
Ar_F	$\text{Ar}_\text{F}\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	$\text{Ar}_\text{F}\text{PF}(\text{O})(\text{OEt})$	$\text{Ar}_\text{F}\text{Et}$	$\text{Ar}_\text{F}\text{H}$
4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{F}_4$	2.2 ^a	0	4.2; 30.0 ^a	3.8; 44.1 ^a
4- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4$	8.5	5.0	12.8	14.5
4- HC_6F_4	44.0	0	Следы	2.0

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

взаимодействия пентафторбензонитрила, декафтордифенила и пентафторпиридина с триэтилфосфитом. 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 триэтилфосфит, диэтиловый эфир этилфосфоновой кислоты, диэтилфторфосфонат 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 $\text{C}_6\text{F}_5\text{NO}_2 > \text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3 > \text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, можно было ожидать аналогичной зависимости и для скорости реакции Арбузова. Однако анализ состава реакционных смесей показывает, что суммарный выход фосфорилированных полифторбензолов при переходе от пентафторнитробензола к пентафторбензолу, 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 $\text{S}_\text{N}2$, 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 Кнунианцем с сотр.⁵⁴ для реакции перфторизобутилена с триэтилфосфитом. Доминирующая роль в нем отводится промежуточно образующемуся полифторарилтриэтоксифторфосфору 58, превращения которого и приводят к наблюдаемому набору продуктов (схема 3). Направление превращений фосфорана 58 должно определяться как стабильностью образующихся фосфониевых катионов А, В, С, так и стабильностью полифторарильного аниона.

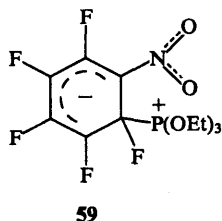
Схема 3



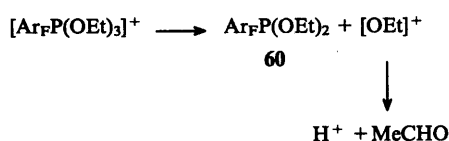
Действительно, с увеличением стабильности Ar_F^- должен возрастать выход продуктов алкилирования (этилтетрафторбензола, $\text{Ar}_\text{F}\text{Et}$) и восстановления (тетрафторбензолов, $\text{Ar}_\text{F}\text{H}$), а также диэтилфторфосфата (путь *c*) и уменьшаться выход диэтиловых эфиров полифторарилфосфоновых 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 триэтилфосфита 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.



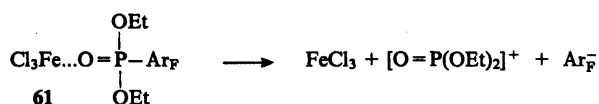
Кроме того, среди продуктов реакции октафтортолуола с триэтилфосфитом обнаружены триэтилфосфат и этиловые эфиры (1'-этилэтокси)(4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенил)фосфиновой и бис-(4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенил)фосфиновой кислот. Образование эфира фосфонистой кислоты **60**, равно как и появление в системе катиона H^+ , авторы ⁵⁹ объясняют следующими превращениями фосфониевого катиона:



Соединение **60** в свою очередь может вступать в реакцию как с уксусным альдегидом, так и с октафтортолуолом. Окислением триэтилфосфита уксусным альдегидом до триэтилфосфата ⁶⁰, а также перегрушировкой триэтилфосфита в диэтиловый эфир этилфосфиновой кислоты можно объяснить тот факт, что, несмотря на 20%-ный избыток триэтилфосфита по отношению к октафтортолуолу, 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 карбонильный центр.⁶¹ Однако октафтортолуол и пентафторпиридин не вступают в реакцию Арбузова и на их взаимодействии с триэтилфосфитом присутствие кислот Льюиса не сказывается. В этом случае наряду с продуктами фосфорилирования, восстановления и алкилирования в качестве основных продуктов образуются перфтордифенил и октафтор-4,4'-дипиридил. 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-тетрафторпиридилфосфиновых кислот при взаимодействии с $FeCl_3$ могут дать активированный комплекс **61** вследствие координации кислоты Льюиса по фосфорильному кислороду, из которого при термоллизе генерируется соответствующий анион ArF^- .

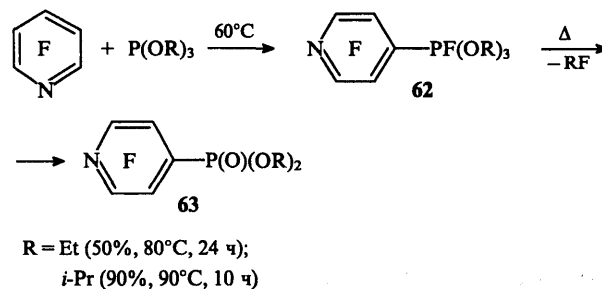


Однако при взаимодействии октафтортолуола и пентафторпиридина с соответствующими эфирами алкилфосфиновых кислот в присутствии $FeCl_3$ в условиях реакции Арбузова исходные соединения возвращаются, и образуется

1% полимерного продукта. Очевидно, что кислоты Льюиса играют активную роль на стадии постулируемого образования триэтоксиполифторарилфторфосфорана **58**, находящегося в равновесии с квазифосфониевыми соединениями, содержащими анионы фтора и гексафтортолуола или тетрафторпиридина. Образование устойчивых анионов $FeCl_3 \cdot ArF^-$ и $FeCl_3F^-$ и определяет дальнейший ход превращения. Анионы $FeCl_3 \cdot ArF^-$ 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.

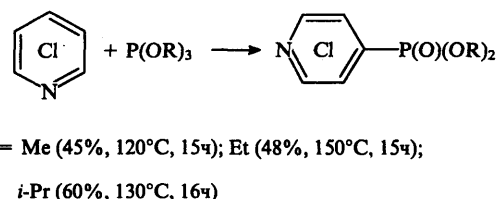
В то же время при взаимодействии *трис*-(триметилсил)фосфита с пентафторпиридином, пентахлорпиридином и 3-циантетрахлорпиридином в присутствии каталитических количеств хлористого никеля образуются с практически количественным выходом соответствующие фосфонаты. Реакция протекает при 150°C в течение 30 мин.⁶² Авторы ⁶² отмечают, что в некаталитических условиях *трис*-(триметилсил)фосфит реагирует с пентафторпиридином лучше, чем триалкилфосфиты. Выход конечных продуктов составляет 60–69%.

Авторам работы ⁶³ удалось выделить в реакции пентафторпиридина с триалкилфосфитами ($R = Et, i-Pr$) при 60°C устойчивый триалкоксифтор(2,3,5,6-тетрафтор-4-пиридил)фосфоран **62** (устойчив в течение нескольких дней). При повышении температуры происходит разложение фосфорана **62** с образованием диалкиловых эфиров 2,3,5,6-тетрафтор-4-пиридилфосфиновой 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)фосфиту наблюдается увеличение выхода (до 90%) диизопропилового эфира 2,3,5,6-тетрафтор-4-пиридилфосфиновой кислоты.

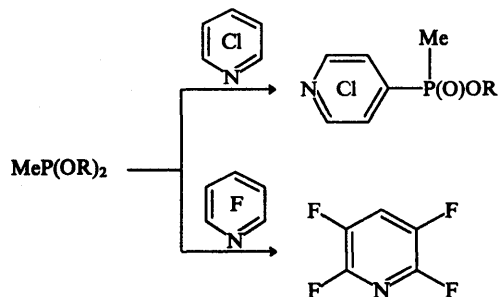


В то же время при введении в реакцию с пентафторпиридином триметилфосфита диметилэтер 2,3,5,6-тетрафтор-4-пиридилфосфиновой кислоты не образуется, а получают продукт восстановления 2,3,5,6-тетрафторпиридин и триметилфосфат.

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-пиридилфосфиновой кислоты.



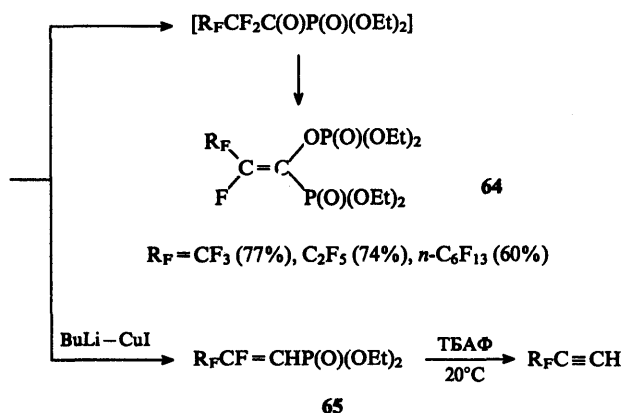
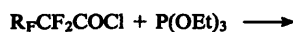
Показано,⁶⁴ что пентахлорпиридин вступает в реакцию Арбузова с диалкиловыми эфирами метилфосфиновой кислоты, давая соответствующий эфир фосфиновой кислоты, а пентафторпиридин с этими эфирами образует продукт восстановления – 2,3,5,6-тетрафторпиридин.



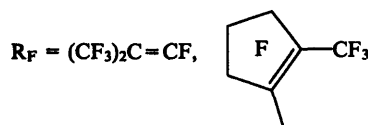
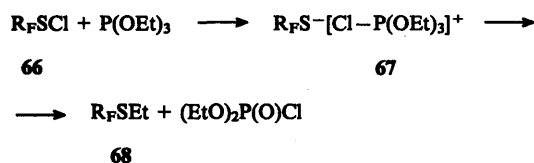
$\text{R} = \text{Et}$ (20%), $i\text{-Pr}$ (14%)

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

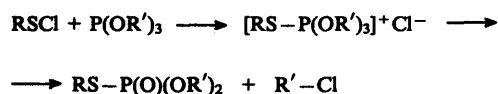
Схема 4



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

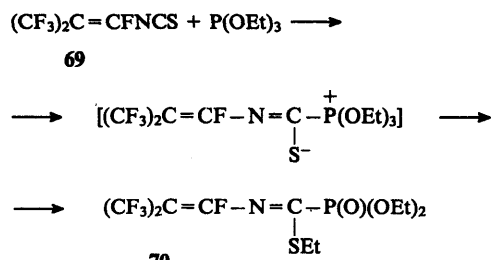


Триалкилфосфиты реагируют с нефторированными сульфенилхлоридами по атому серы, давая алкилгалогениды и фосфаты.⁶⁸

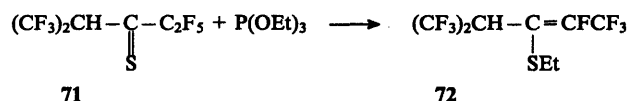


Трифторметансульфенилхлорид реагирует с триэтилфосфитом по двум направлениям одновременно, в результате чего образуется сульфид CF_3SMe и фосфат $\text{CF}_3\text{SP(O)(OMe)}_2$.

При взаимодействии перфторизобутилизоотиоцианата (**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

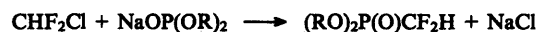


В то же время при действии триэтилфосфита на тион **71** получается продукт **72**, не содержащий атома фосфора.⁷⁰

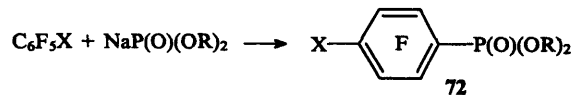


3. Реакция Михаэлиса-Беккера в полифторароматическом ряду

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



Показано,⁷³ что пентафторзамещенные производные бензола и пентафторпиридин 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.

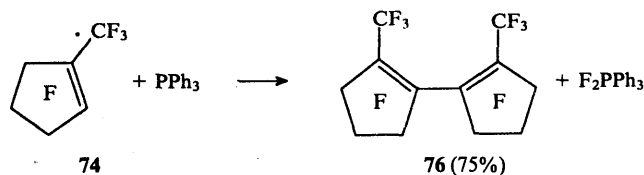
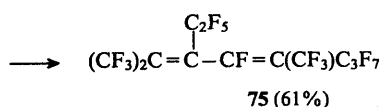
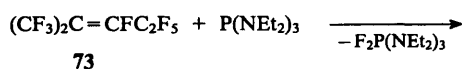
При расщеплении связей Р-Х в фосфоранах генерируется стабильный фосфониевый катион. Такое расщепление контролируется термодинамическими факторами. В силу этого энергетически более выгодно оказывается расщепление связи Р-С, а не Р-Ф и Р-О (см.⁷⁸).

Еще более эффективен термолиз фосфорана, сопровождающийся образованием связи Р=О.

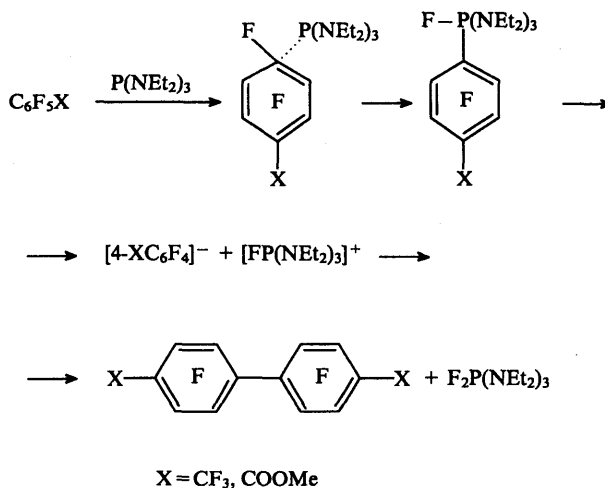
Эти предпосылки позволили предположить, что для фосфоранов определенной структуры можно ожидать генерации карбанионов, переноса органического фрагмента в качестве аниона и образования новой связи С-С. Причем при проведении синтеза необязательно предварительно выделять фосфоран, главное, чтобы такой фосфоран 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

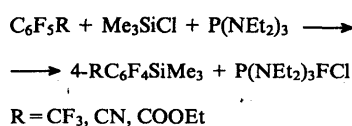
Найдено,⁷⁹ что реакция фторолефинов с тремя перфторалкильными заместителями с фосфинами приводит к восстановительной димеризации этих олефинов, в результате которой образуются сопряженные диены. Так, при действии гексаэтилтриамидофосфита на перфтор-2-метилпент-2-ен (73) или трифенилфосфина на перфтор-1-метилциклопент-1-ен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



Согласно данным,⁸⁰ при взаимодействии соединений типа C_6F_5X с гексаэтилтриамидофосфитом образуются симметричнозамещенные октафтордифенилы, а в случае реакции с пентафторпиридином – октафтор-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 пентафторфенильный анион, которые далее реагируют с исходными субстратами, давая продукты реакции. Генерируемый таким путем пентафторфенильный анион может далее реагировать как с исходным полифторароматическим субстратом, так и с другими соединениями, имеющими более подвижные атомы галогена. Например, добавление к смеси октафтортолуола и гексаэтилтриамидофосфита триметилхлорсилана приводит к 4-трифторметилтетрафторфенилтриметилсилану.⁸¹ В реакцию также были введены пентафторпиридин и 3-хлортрифторпиримидин.

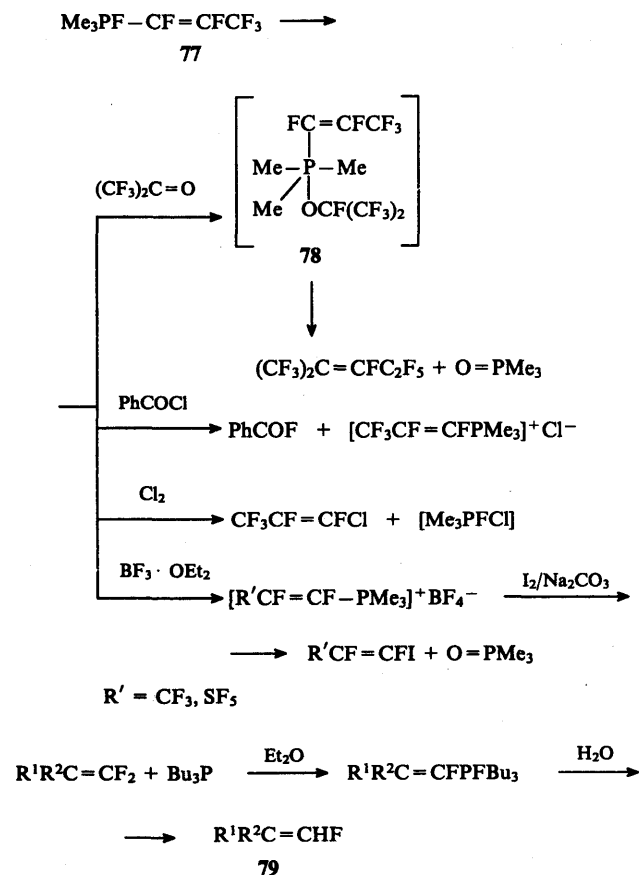


Это открывает путь к синтезу различных полифторпроизводных элементов IV–VI групп, ранее труднодоступных. Особенно важно, что этим методом можно получать соединения, имеющие в бензольном кольце сильные электроноакцепторные заместители.

Показано,⁸² что фосфоран 77, образующийся в реакции триметилфосфина с гексафторпропиленом, реагирует далее с гексафторацетоном в присутствии фторид-иона, давая окись триметилфосфина и перфтор-2-метилпент-2-ен. Авторы полагают, что эти продукты получают за счет разложения фосфорана 78. На схеме 5 приведены другие реакции фосфорана 77.

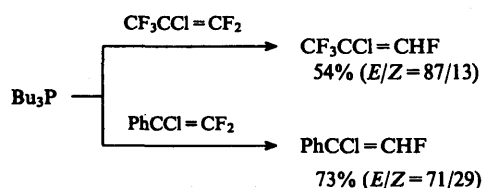
С использованием этого подхода разработан метод восстановления перфторолефинов. На первой стадии этой реакции из перфторолефина и трибутилфосфина образуется фторфосфоран, последующий гидролиз которого приводит к олефину 79. Формально эту реакцию можно рассматривать как замещение атома фтора при кратной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

Схема 5



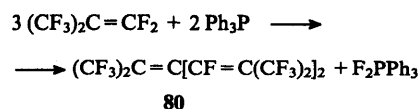
R ¹	R ²	E/Z	Выход 79, %
CF ₃	F	100(E)	97
CF ₃ (CF ₂) ₂	F	100(E)	72
CF ₃ (CF ₂) ₄	F	100(E)	85
Ph	CF ₃	12/88	100
Ph	C ₂ F ₅	100(Z)	47
4-MeOC ₆ H ₄	CF ₃	9/91	100

Поскольку при действии трибутилфосфина на перфторхлоролефины 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-дифторстирола с трибутилфосфином в присутствии BF₃·OEt₂ получается *транс*-изомер винилфосфониевой соли, подвергающийся далее гидролизу. Селективность образования *Z*- и *E*-изомеров равна 100%, однако она снижается при введении в алкен наряду с перфторалкильной группой таких заместителей, как фенил и *n*-метоксифенил.

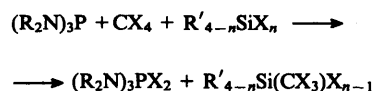
В отличие от упомянутых выше примеров, в которых трифенилфосфин выступает как нуклеофильный реагент и конечный продукт содержит атом фосфора, в реакции с перфторизобутиленом он выступает в качестве дефторировующего агента и конечный продукт – 1,1-дивинилалкен 80 – не содержит атома фосфора.⁸⁵



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

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

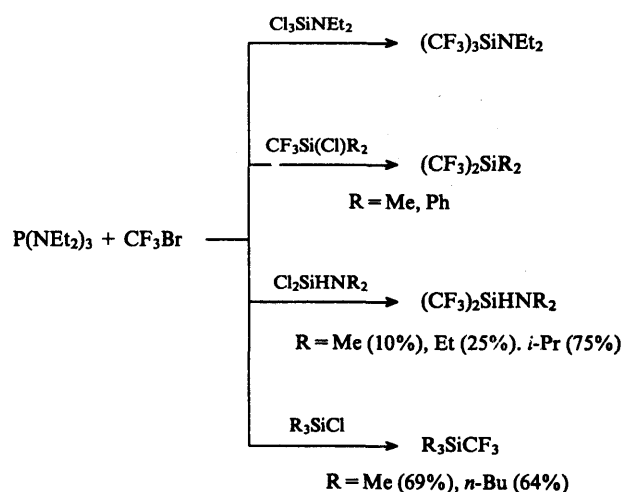
Если ароматические соединения содержат малоподвижный атом галогена, например иод или бром, то возможна ситуация, когда скорость нуклеофильного замещения такого галогена трехвалентными производными фосфора очень мала и имеет место лишь поляризация связи C–Hal под влиянием атома фосфора. Однако и в этом 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 тригалогенметанид-иона, проявляющего высокую реакционную способность к протонодонорным и электрофильным реагентам.^{86, 87}



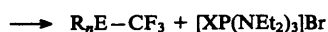
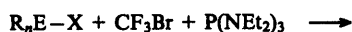
R = Me, Et, Bu; X = Br, Cl; R' = Me; n = 1, 2

Руппертом с сотр.^{88, 89} было показано, что в эту реакцию вступает и трифторбромметан. Позднее оказалось, что система CF₃Br–P(NEt₂)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, триметилизотиоцианат и триметилизоцианат.^{92, 93} Авторы работ^{94–99} использовали систему CF₃Br–P(NEt₂)₃ для тригалогенметилирования органических соединений фосфора, содержащих связи P–Hal, а авторы¹⁰⁰ – для метилирования соединений бора.



E = P, Si, B

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 станнанов.



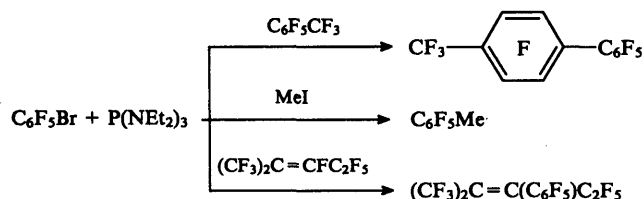
R = Me, Et; R' = F, PrO, CF₃;

M = Si (66%), Ge (57%), Sn (50%); X = Cl, Br

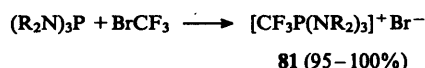
Пентахлорбензол, бромбензол, 3-бромбензотрифторид и бензилбромид в тех же условиях в реакцию не вступают. Пентафторидбензол реагирует с этой системой, давая пентафторфенилметилсилан.

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 C-электрофилов. Показано,^{102, 103} что эта система удобна для введения полифторарильного фрагмента в полифторароматические соединения и перфторолефины. Некоторые реакции показаны на схеме 7.

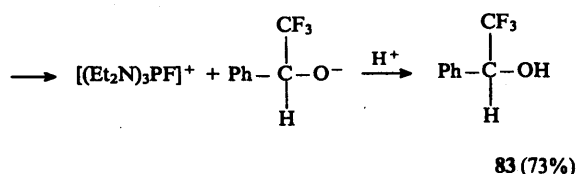
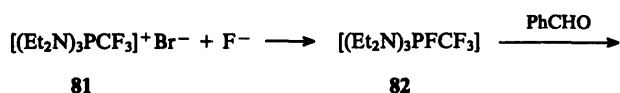
Схема 7



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

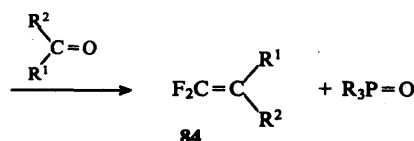


В случае же CF_3I и $P(NEt_2)_3$ образуются другие продукты, а именно $CF_3P(NEt_2)_2$ и соль $[(Et_2N)_4P]^+ I^-$.¹⁰⁵ Соль **81** стабильна до температуры плавления. Высокий положительный заряд на атоме фосфора в этом соединении способствует протеканию реакции с фтор-анионом (источники CsF, TASF и др.).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



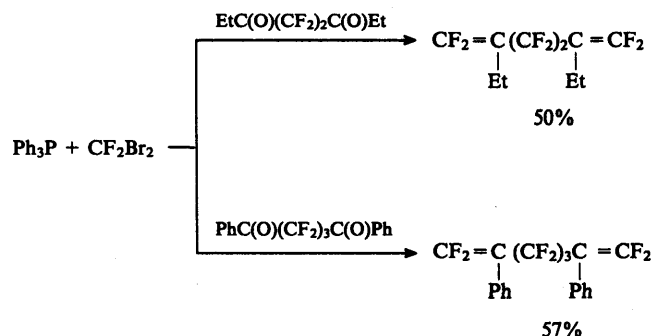
Фосфониевые соли могут реагировать с солями типа **81** и по другому пути. Так, при наличии избытка Р-нуклеофила

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

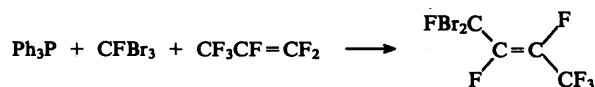


R	R ¹	R ²	Выход 84 , %
Ph	Ph	H	65
	C ₆ F ₅	H	20
	Ph	CF ₃	85
	C ₆ H ₁₁	CF ₃	90
	Ph	C ₂ F ₅	82
	3-BrC ₆ H ₄	CF ₃	83
NMe ₂	Ph	Me	81
	Ph	Et	82
	Et	Et	75
	Me	Me	60
	Ph	CF ₃	25

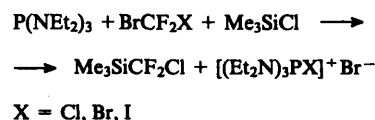
Аналогично реагируют и полифторированные кетоны.



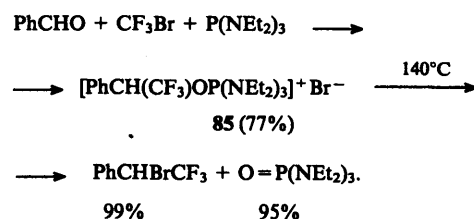
Система $Ph_3P-CFBr_3$ способна реагировать с перфторолефинами, замещая фтор при кратной связи на группу $CFBr_2$.¹⁰⁷



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

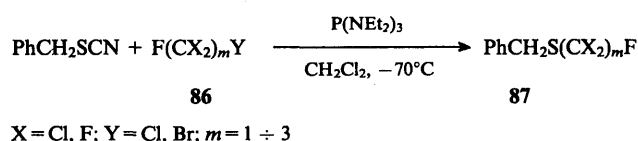


При взаимодействии системы $CF_3Br-P(NEt_2)_3$ с бензальдегидом¹⁰⁹ образуется фосфониевая соль **85**, которая, рас-



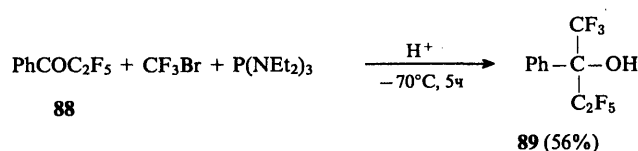
падаясь при 140°C, дает не спирт **83**, а α -бромзамещенный фенилэтан. В данном случае из-за выгодности образования соединения фосфора со связью P=O промежуточный карбокатион реагирует с анионом брома, давая конечный продукт реакции. Реакция носит общий характер, и в нее были введены перфторалкилбромиды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



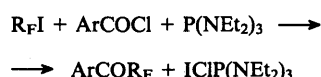
При взаимодействии системы C₂F₅I—P(NEt₂)₃ с хлорангидридом бензойной кислоты¹¹¹ в неполярном растворителе образуется продукт замещения атома хлора — соответствующий кетон (выход 58%).

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%.

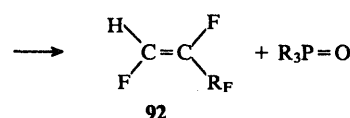
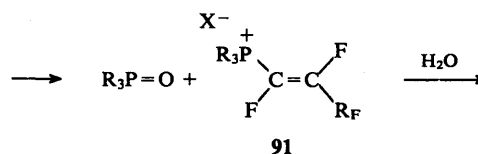
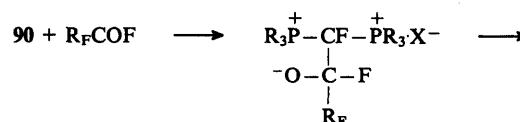
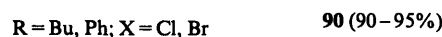
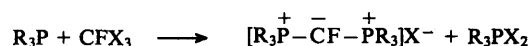
В присутствии P(NEt₂)₃ полифторалкилиодиды реагируют с различными ароилхлоридами с образованием полифторалкиларилкетонов¹¹² (табл. 6).



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

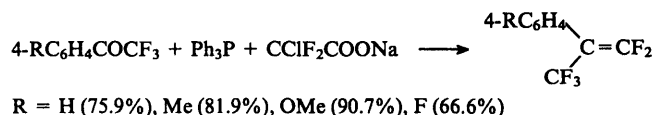
Таблица 6. Реакция полифторалкилиодидов с ароилхлоридами в присутствии гексаэтилтриамидофосфита¹¹²

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

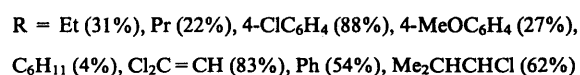
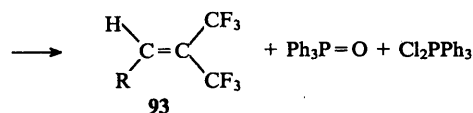
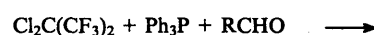


R _f	Выход 91 , %	Выход 92 , %
C ₂ F ₅	80	62
n-Pr	82	52
CF ₂ Cl	73	50
MeOCCF ₂	70	20
CF ₃ (CF ₂) ₂ OCF(CF ₃)	75	49

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

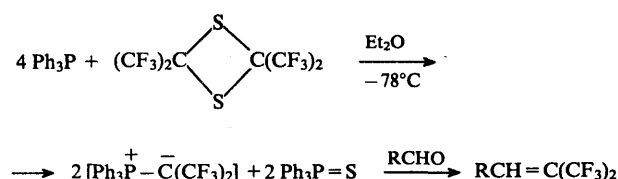


Разработан¹¹⁶ удобный метод синтеза 1,1-бис-(трифторметил)замещенных алкенов **93** из альдегидов и 2,2-дихлоргексафторпропана в присутствии трифенилфосфина.



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 тетраис-(трифторметил)-1,3-дитиетаном.¹¹⁷ Его дальнейшее взаимодействие с альдегидами приводит к соответствующим перфторолефинам.



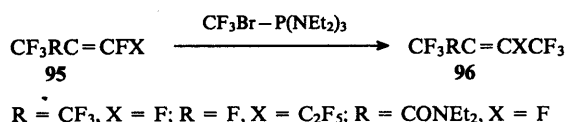
R	Ph	C ₆ F ₅	Me(CH ₂) ₅
Выход олефина, %	99	100	100

R	MeCHPh	PhCH=CH	4-MeOC ₆ H ₄
Выход олефина, %	61	60	52

Схема 8

Показана ¹¹⁸ 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.

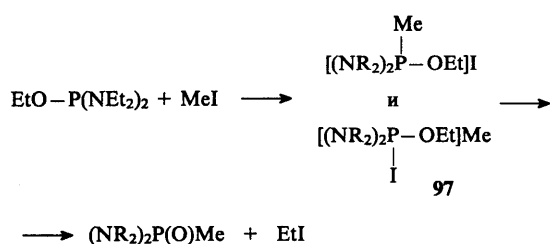
Высокоакционноспособные перфторолефины **95** в мягких условиях реагируют с системой CF₃Br—P(NEt₂)₃, давая продукты монозамещения **96** (см. ¹¹⁹).



В реакции перфтор-2-метилпент-2-ена и амида перфторметакриловой 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%.

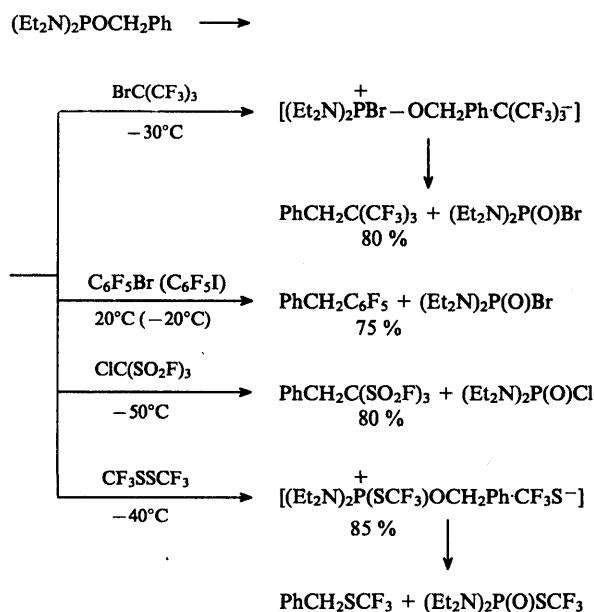
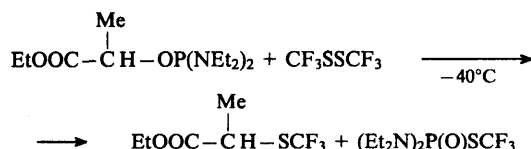
3. Реакции с фосфинами, содержащими одновременно связи P—O и P—N.

Еще Михаэлис ¹²⁰ сообщил о двух устойчивых квазифосфониевых солях **97**, образующихся при действии бис-(диалкиламино)алкоксифосфитов на иодистый метил, которые медленно разлагаются по схеме:



Авторы работы ¹⁰¹ 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 P-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.Кнунянц. *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.Röschenthaler. *Chem.Ztg.*, **112**, 69, (1988)

7. G.-V.Röschenthaler. In *The third regular German-Soviet Symposium on Fluorine Chemistry* (Schmitt/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.Clarc. *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.Naee, D.J.Burton. *J. Fluorine Chem.*, **1**, 123 (1971)
19. D.G.Naee, 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.Кнунянц, Е.Я.Первова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1409 (1962)
24. B.outevin, Y.Hervaud, Y.Pietrasanta. *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 373 (1982)
25. G.Bauer, G.Hagele, P.Sartori. *Z. Naturforsch.*, **34b**, 1249 (1979)
26. R.E.Banks, V.Murtagh, E.Tsilipoulos. *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.Katsuyuki, 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.Кнунянц, Е.Я.Первова, В.В.Тюленева. *Докл. АН СССР*, **129**, 576 (1959)
35. И.Л.Кнунянц, Е.Я.Первова, В.В.Тюленева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1576 (1963)
36. И.Л.Кнунянц, Р.Н.Стерлин, В.В.Тюленева, Л.Н.Пинкина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1123 (1963)
37. И.Л.Кнунянц, 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.Кнунянц, 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.Тильнунова, Э.Г.Быховская, И.Л.Кнунянц. *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.Гамбарян, Д.П.Дельцова, В.А.Лившиц, Е.Г.Тер-Габриэлян. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2344 (1986)
44. Г.Г.Фурии, А.В.Рогоза. *1-й Украинско-Немецкий симпозиум по химии фтора* (Одесса, 20–25 сентября. Тезисы докладов). 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.Кнунянц, Э.Г.Быховская, В.Н.Волковицкий, В.Ф.Плотников, М.В.Галахов, Л.И.Рагулин. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **17**, 598 (1972)
53. У.Утебаев, Е.М.Рохлин, Э.П.Лурье, И.Л.Кнунянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 142 (1976)
54. И.Л.Кнунянц, 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.Кнунянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1463 (1975)
56. E.T.McBee, J.Stark, R.Hugnaus, T.Hodgins. *V Международный симпозиум по химии фтора* (Тезисы докладов). Наука, Москва, 1969
57. Л.Н.Марковский, Г.Г.Фурии, Ю.Г.Шермолович, Г.Г.Якобсон. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2839 (1977)
58. Л.Н.Марковский, Г.Г.Фурии, Ю.Г.Шермолович, Г.Г.Якобсон. *Журн. общ. химии*, **49**, 531 (1979)
59. Л.С.Кобрина, Г.Г.Фурии, 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.Кнунянц. *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.Фурии, 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.Кнунянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 701 (1981)
80. Л.Н.Марковский, Г.Г.Фурии, 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.Кнунянц, Е.Г.Тер-Габриэлян, Ю.В.Зейфман, З.В.Сафронова, Н.П.Гамбарян, Е.И.Мысов, А.И.Луценко, 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. N.Beckers, H.Burger, R.Eujen. *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.Ralli, 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.Фурич. *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.Naay, H.S.Kesling, D.J.Burton. *Tetrahedron Lett.*, 3789 (1975)
107. D.J.Burton, S.W.Hanzen, G.S.Shaw. *6th Winter Conference* (Daytone 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 Akademika 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, hexaethyltriamidophosphite, etc.) with perfluorinated olefins, aromatic and heterocyclic compounds both with and without phosphorus. It has been shown that the reactions of hexaethyltriamidophosphite 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