

УДК 547.415.3; 546.16

## ОРГАНИЧЕСКИЕ N-ФТОРИМИНЫ

*А. В. Фокин, А. Т. Узун, В. П. Столяров*

Обобщены сведения о методах синтеза N-фториминов и их превращениях в реакциях с нуклеофильными и электрофильными реагентами, с окислителями и восстановителями, а также при пиролизе и фотолизе. Обсуждены механизмы реакций, рассмотрены некоторые аспекты практического применения.

Библиография—184 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1995
II. Методы синтеза . . . . .	1996
III. Физико-химические свойства . . . . .	2000
IV. Химические свойства . . . . .	2009
V. Некоторые аспекты практического применения . . . . .	2022

## I. ВВЕДЕНИЕ

Органические N-фторимины характеризуются наличием в молекуле группы  $C=NF$ . Первые сведения о получении этого класса фторазотсодержащих соединений относятся к началу 50-х годов нашего столетия. В последующие годы число публикаций постоянно увеличивалось, причем наиболее интенсивное исследование этой области приходится на последнее десятилетие, когда были разработаны доступные методы синтеза N-фториминов.

N-Фторимины проявляют разнообразную реакционную способность, вследствие наличия в них связей  $C=N$  и  $N-F$ . В химических свойствах органических N-фториминов, в зависимости от их структуры, можно найти определенную аналогию с химическими свойствами таких известных классов органических соединений, как перфторкетоны, галогенангидриды карбоновых кислот и некоторые другие. В то же время химия этих соединений имеет свои отличительные черты, вследствие чего изучение их химических свойств представляет интерес как с точки зрения углубления теоретических представлений о химии углерода, связанного двойной связью с гетероатомом, так и в плане синтетических исследований. Вместе с тем соединения этого класса могут найти широкое практическое применение.

Обзорных статей по органическим N-фториминам до сих пор не имелось. Отдельные сведения по методам синтеза и химическим свойствам этих соединений можно найти в работах <sup>1-5</sup>, а также в монографиях <sup>6-10</sup>. Синтез и реакции перфторированных N-фториминов с нуклеофильными реагентами рассмотрены в работе <sup>11</sup>. Предлагаемый обзор охватывает всю основную литературу по N-фториминам, опубликованную до мая 1976 г.

## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

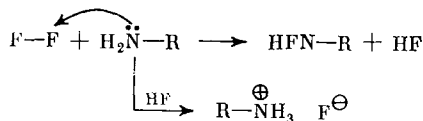
Основными способами получения N-фториминов являются — фторирование азотсодержащих соединений элементарным фтором, дегидрофторирование дифтораминалканов, взаимодействие тетрафторгидразина с ацетиленами и восстановительное дегалогенирование пергалогеналкилдифтораминов. N-Фторимины получают также в реакциях бром- или иодсодержащих соединений с тетрафторгидразином и при гомолизе геминальных бис(дифторамино)производных. Кроме того, существуют примеры получения отдельных N-фториминов, которые не имеют общего характера.

### 1. Фторирование азотсодержащих соединений элементарным фтором

Еще в 1951 г. Хасцельдин<sup>12</sup>, фторируя ацетонитрил и трифторацетонитрил над золотой сеткой, в числе прочих продуктов получил соединения, для которых он предложил структуры перфториминоэтана  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{NF}$  и перфторформимина  $\text{F}_2\text{C}=\text{NF}$ . Позднее образование  $\text{F}_2\text{C}=\text{NF}$  было отмечено при фторировании ацетонитрила<sup>13</sup>, метилформамида и метилтиоизоцианата<sup>14</sup> в газовой фазе. Образование N-фториминопроизводных было установлено также при фторировании пергалогеннитрилов<sup>15</sup> и трис(трифторметил)-сим-триазинов<sup>16</sup>.

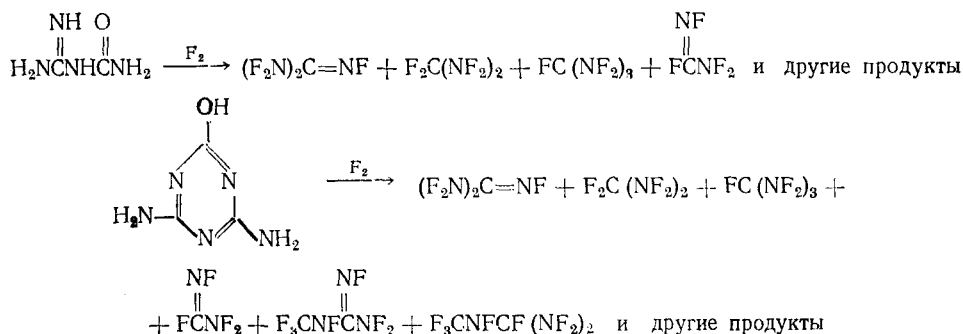
В последнее десятилетие фторирование азотсодержащих соединений элементарным фтором становится в ряде основных методов синтеза N-фториминов. Этому в значительной мере способствовало усовершенствование техники и аппаратуры фторирования и, самое главное, методов выделения и идентификации продуктов реакции. Огромное значение сыграл и тот факт, что только этим методом можно получить ряд уникальных высокофторированных по азоту соединений, таких как пентафторгуанидин, тетрафторформамидин, N,N,N'-трифторамидины и т. д. Объектами фторирования могут быть различные азотсодержащие соединения в порошкообразном состоянии, в виде взвеси в инертном органическом растворителе, а также в виде раствора в водном или органическом растворителе.

Наиболее широко исследовалось твердофазное фторирование азотсодержащих производных. Для смягчения условий протекания реакции, как правило, используют разбавитель. Чаще всего с этой целью применяют фторид натрия<sup>17-27</sup>, который не только выполняет роль разбавителя, но и связывает выделяющийся в этой реакции фтористый водород (последний является ингибитором фторирования). Исходя из механизма фторирования, в основе которого лежит атака молекулы фтора на атом азота<sup>4, 5, 8</sup>, можно заключить, что для успешного протекания процесса необходимо, чтобы пара электронов на этом атоме оставалась свободной. В то же время, наличие фтористого водорода в зоне реакции приводит к ее блокированию с образованием соответствующего фторгидрата, не способного в дальнейшем к реакции со фтором.

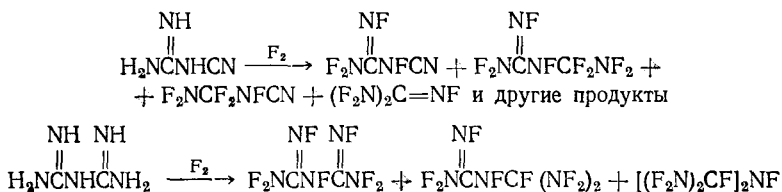


Большое число работ посвящено получению этим методом пентафторгуанидина. Фторированию подвергались гуанидин и его производные, а также различные азотсодержащие соединения, в молекуле кото-

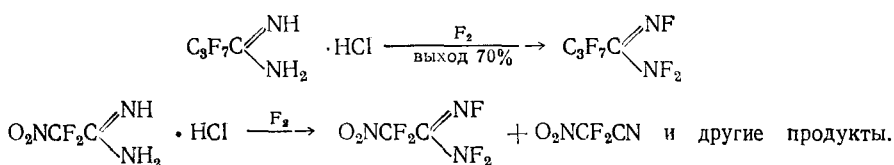
рых содержатся структурные фрагменты гуанидина: соли гуанидина (сульфат, карбонат, хлоргидрат и др.)<sup>21, 25, 28, 29</sup>, гуанилмочевина и ее сульфат<sup>30-32</sup>, бигуанид<sup>32-36</sup>, аммелин и его соли<sup>17, 28, 29, 32, 33, 37, 38</sup>, меламин<sup>33</sup>, циангуанидин<sup>26, 32</sup>. При фторировании образуются сложные смеси продуктов, например:



Максимальный выход пентафторгуанидина при этом не превышает 25%<sup>25</sup>. Продуктами реакции, кроме пентафторгуанидина, являются также различные дифторамино-, фторимино- и дифтораминофториминопроизводные. Показано образование перфторциангуанидина<sup>19, 26, 39</sup> и перфторбигуанида<sup>18, 20, 33, 40</sup> при фторировании их водородных аналогов:

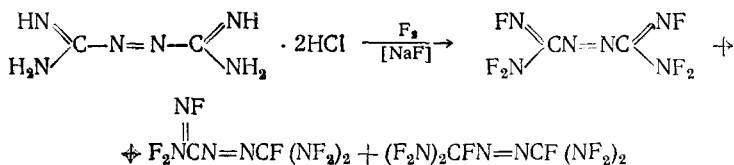


Фторирование хлоргидратов гептафторбутирамида и дифторнитроацетамида завершается образованием соответствующих N,N,N'-трифторамидинов<sup>27</sup>:

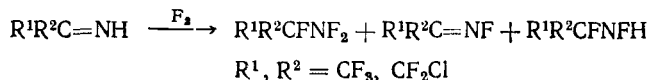


К получению перфторалкиламидинов приводит также фторирование N-фторамидинов перфторкарбоновых кислот<sup>32</sup>, которые могут быть получены, например, взаимодействием N-фториминоилфторидов с аммиаком.

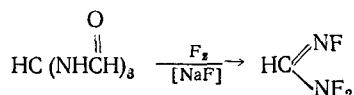
Гексафторазодиформамидин (в виде трех стереоизомеров) в смеси с другими продуктами образуется при фторировании солей азодиформамида в присутствии фторида натрия<sup>24, 41</sup>:



Фторирование полифторалкилкетиминов<sup>42</sup> завершается образованием следующих продуктов реакции:

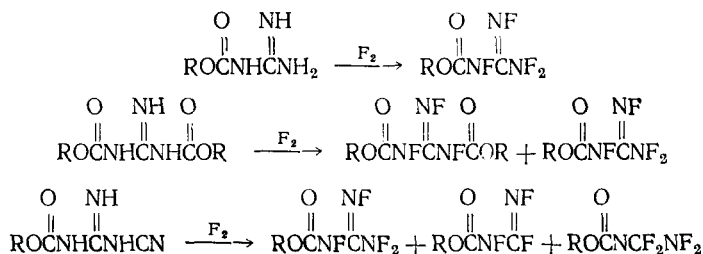


Попытки получения незамещенных N,N,N'-трифторамидинов  $R_nC(=NF)NF_2$  твердофазным фторированием хлоргидратов соответствующих амидинов к успеху не привели<sup>27</sup>; алкильный остаток исходной молекулы подвергается фторированию и значительной деградации. Известно лишь получение N,N,N'-трифторформамидина фторированием смеси *трис*(N-формиламино)метана с фторидом натрия<sup>23</sup>.



Характерным для твердофазного фторирования является применение фторидов различных металлов, роль которых, по-видимому, не ограничивается лишь тем, что они являются разбавителями и связывают фтористый водород (см. выше). Естественно предположить, что фториды металлов выступают в роли катализаторов<sup>43</sup>. Это свойство наиболее четко проявляется у фторида цезия при фторировании, например, имина перфторацетона<sup>43</sup>, которое с почти количественным выходом приводит к насыщенному перфтораминопроизводному.

Фторирование азотсодержащих соединений в растворах, являющееся удобным методом получения дифтораминоалканов<sup>44</sup>, для синтеза N-фториминов широкого применения не нашло. Однако пентафторгуанидин был получен фторированием водных растворов солей гуанидина<sup>45, 46</sup> при pH = 8—9 в тонком слое, создание которого обеспечивалось специальной конструкцией реактора. Фторирование карбалкоксигуанидинов в ацетонитриле при 0°С, как показали Гракаукас и Баум<sup>47, 48</sup>, приводит к образованию фторированных по азоту гуанидинов:



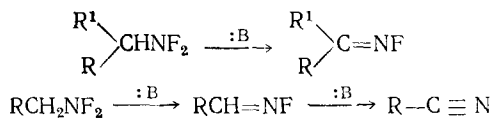
Во всех случаях выход продуктов фторирования не превышает 15%.

Попытка применить фторирование ацетонитрильных растворов гептафторбутирамидина или его хлоргидрата для получения N,N,N'-трифторамидина гептаформасляной кислоты оказалась безуспешной<sup>27</sup>. В этой реакции наблюдалось только фторирование растворителя.

Изучение возможности использования других фторирующих агентов для получения N-фториминов систематически не проводилось. Известны лишь отдельные сообщения о получении N-фториминов при обработке азотсодержащих соединений фторной ртутью<sup>8, 49</sup> и трифторметилгипофторитом<sup>50</sup>.

## 2. Дегидрофторирование дифтораминоалканов

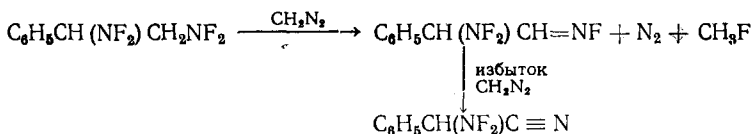
Дифтораминосоединения, имеющие водородные атомы в  $\alpha$ -положении к дифтораминогруппе, способны подвергаться дегидрофторированию<sup>3, 5, 51, 52</sup>. В силу своеобразного амфотерного характера дифтораминоалканов, реакция может осуществляться как под действием оснований, так и под действием кислот Льюиса<sup>2, 51</sup>. В препаративной практике используют реагенты основного характера. Если исходное соединение содержит группу  $-\text{CH}_2\text{NF}_2$ , дегидрофторирование протекает в две стадии: первая стадия приводит к образованию фториминогруппы  $-\text{CH}=\text{NF}$ , вторая завершается образованием нитрильной группы. Если исходное соединение содержит группу  $\text{>CHNF}_2$ , то отщепление от нее молекулы  $\text{HF}$  приводит к образованию фториминогруппы  $\text{>C}=\text{NF}$ , не способной к дальнейшему дегидрофторированию.



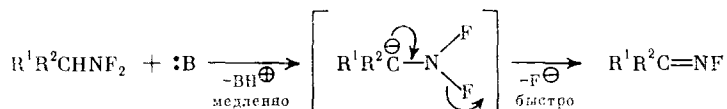
$R$  и  $R^1 \neq H$ ; : В—дегидрофторирующий агент.

Дифтораминогруппа, не имеющая в  $\alpha$ -положении атомов водорода, как правило, устойчива к действию оснований<sup>52, 53</sup>. При наличии в молекуле исходного соединения нескольких дифтораминальных групп в определенных условиях могут быть получены продукты неполного дегидрофторирования<sup>51—54</sup>.

С практической точки зрения для получения N-фториминов наибольшее значение имеет дегидрофторирование соединений, содержащих группу  $\text{CHNF}_2$ . Для группы  $\text{CH}_2\text{NF}_2$  характерным является ее превращение в нитрильную <sup>51,52, 55-59</sup>, хотя и не исключается образование промежуточного N-фторимина, например <sup>51, 52</sup>:



Дегидрофторирование дифтораминопроизводных, в зависимости от условий, может протекать по различным механизмам. Учитывая, что в большинстве работ для дегидрофторирования используются достаточно сильные основания (триэтиламин, пиридин и др.), предпочтение, по-видимому, следует отдать механизму *ElcB* (или близкому к нему) <sup>51, 52, 60, 61:</sup>

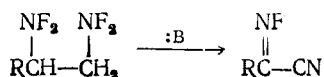


Вместе с тем, для дегидрофторирования дифтораиноалканов в водно-органических растворах<sup>53, 54, 60</sup> предложен бимолекулярный механизм *E2*, в пользу которого, по мнению авторов, свидетельствуют большие отрицательные значения энтропии активации, а также отсутствие изомери-

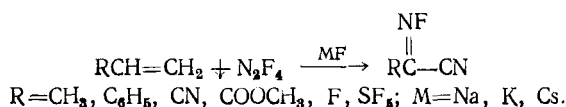
зации диастереоизомеров 2,3-бис(дифторамино)бутана в процессе их дегидрофторирования<sup>54</sup>; реакция имеет псевдопервый порядок с энергией активации 13—20 ккал/моль<sup>53, 54, 60</sup>.

Для отщепления фтористого водорода применяются различные дегидрофторизирующие агенты, которые по степени активности можно расположить в следующий ряд:  $C_2H_5OH < H_2O < CH_2N_2 < C_5H_5N < (C_2H_5)_3N < C_2H_5ONa$ <sup>60</sup>. В препаративных целях для синтеза N-фториминов наиболее часто используются такие основания, как пиридин<sup>27, 51, 52, 58, 62—64</sup>, алкоголят натрия<sup>65—69</sup>, триэтиламин<sup>51, 52, 70, 71</sup>, фториды щелочных металлов<sup>55, 57, 59, 72—77</sup>, а также водно-щелочные растворы<sup>52, 56, 61, 66</sup>. Применение последних может осложняться рядом дальнейших превращений (галоформный распад, омыление нитрильных, амидных, сложноэфирных группировок, декарбоксилирование)<sup>52, 61</sup>. В некоторых случаях, как например для синтеза бис(фторимино)циклогексенов<sup>78</sup>, используются специально подобранные дегидрофторизирующие агенты. Широкое применение при синтезе N-фториминов нашли органические растворители — хлоруглеводороды, фреоны, ацетонитрил, спирты и др.

При действии оснований на вицинальные первично-вторичные бис-дифтораминопроизводные образуются N-фториминитрилы<sup>51, 52, 58, 72</sup>:



Разновидностью этого метода является взаимодействие терминальных олефинов с тетрафторгидразином в присутствии фторида щелочного металла<sup>55, 57, 72</sup>:

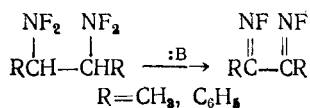


Особенно легко вовлекаются в эту реакцию олефины с электроотрицательными заместителями. Вероятно, первоначально образуются продукты присоединения, которые в условиях реакции дегидрофторизируются<sup>55</sup>.

Позднее эта реакция была распространена на получение перфториминов<sup>73, 74</sup>. Например, при взаимодействии тетрафторгидразина с трифторэтиленом в присутствии фторида калия с выходом более 60% образуется N-фторимидоилфторид дифтораминодифторуксусной кислоты. Этот продукт образуется также при действии фторида цезия<sup>76</sup> на 1,2-бис(дифторамино)трифторэтан<sup>76</sup>.

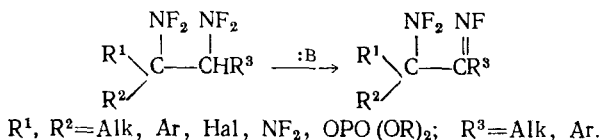


Вицинальные бис(фторимино)алканы получены при дегидрофторировании вицинальных бис(дифторамино)алканов<sup>53, 54, 56, 62, 70, 71, 77—79</sup>, например:

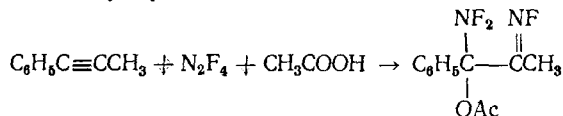


Из вицинальных бис(дифторамино)алканов, содержащих одну вторичную дифтораминогруппу, образуются α-дифтораминофтори-

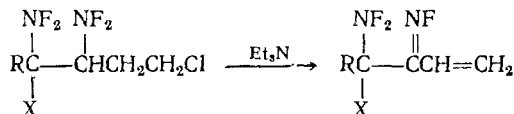
МИНЫ<sup>56, 65, 66, 68, 69, 71, 76, 80.</sup>



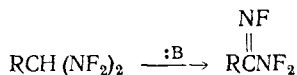
В случае  $\alpha$ -ацетокси- $\alpha, \beta$ -бис(дифторамино)производных дегидрофторирование не приводит к получению  $\alpha$ -ацетокси- $\alpha$ -(дифторамино)фторимин<sup>61</sup>. Такой фторимин удалось получить из фенилметилацетилена, тетрафторгидразина и уксусной кислоты<sup>61</sup>:



Винил-N-фторимины образуются в результате одновременно протекающих процессов дегидрофторирования и дегидрохлорирования вицинальных бис(дифторамино)алканов, содержащих  $\beta$ -хлорэтильный радикал<sup>71</sup>:

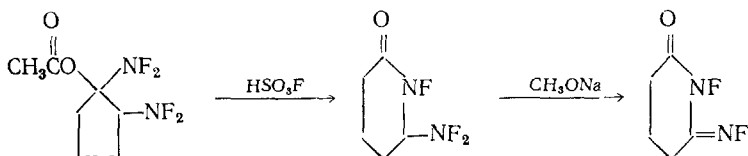


Описано получение N,N'-трифторамидинов в результате дегидрофторирования геминальных бис(дифторамино)алканов<sup>27, 53, 63, 64</sup>.



Разработан препаративный метод получения подобных соединений<sup>27, 63, 64</sup> с использованием таких дегидрофторизирующих агентов, как пиридин, пиперидин, хинолин, водный раствор NaOH. Лучшие выходы достигаются при использовании пиридина<sup>27</sup>.

Дегидрофторированием 3-дифторамино-2-фтор-2-азациклогексанона получен 3-фторимино-2-фтор-2-азациклогексанон<sup>67</sup>:

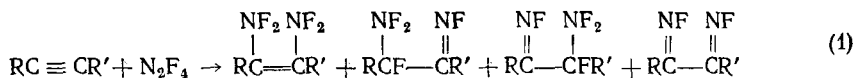


Дегидрофторирование *цис*- и *транс*-изомеров 9,10-дигидро-9,10-бис(дифторамино)антрацена приводит к образованию 9,10-бис(фторимино)антрацена<sup>82</sup>, причем *транс*-изомер отщепляет фтористый водород легче, чем *цис*-изомер.

При дегидрофторировании 1,1,2-трис(дифторамино)алканы легко образуют соответствующие фторимины<sup>66, 68, 71, 80</sup>. Однако дегидрофторирование 1,1,3-трис(дифторамино)циклогексана при действии на него метилата натрия с целью получения соответствующего фторимина оказалось безуспешным<sup>83</sup>, вероятно, из-за неустойчивости образующегося N-фторимина, которая обусловлена наличием метиленовой группы с подвижными атомами водорода  $[-\text{C}(\text{NF}_2)_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{NF})-]$ .

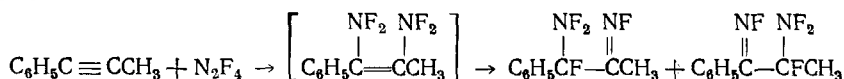
### 3. Взаимодействие тетрафторгидразина с ацетиленами

Реакция тетрафторгидразина с ацетиленами является удобным методом получения  $\alpha$ -дифтораминофториминов.



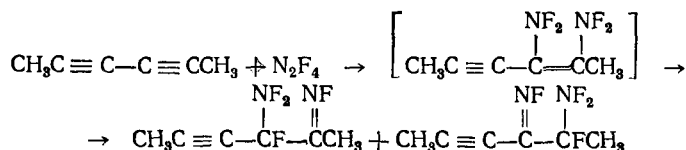
При этом на первой стадии образуется *бис* (дифторамино) алкен, который в дальнейшем изомеризуется в соответствующий N-фторимин. В основе перегруппировки дифтораминоалкенов в N-фторимины, о которой впервые сообщил Бумгарднер<sup>84</sup>, лежит большая термодинамическая стабильность связей C—F и C=N по сравнению со связями N—F и C=C<sup>85</sup>, однако единого мнения относительно ее механизма до настоящего времени нет. Ряд авторов высказывается в пользу радикального механизма этой перегруппировки, инициируемой, например, нагреванием или УФ-облучением<sup>8</sup>. В то же время наблюдаемая стереоспецифичность перегруппировки продуктов присоединения тетрафторгидразина к аллену в присутствии фторид-иона свидетельствует о том, что в основе этой изомеризации может лежать гетеролитический механизм<sup>86</sup>.

Процесс проводится, как правило, при нагревании в растворителе под давлением, причем наилучшие результаты были получены с высшими ацетиленами (в случае незамещенного ацетилена никаких продуктов выделить не удалось<sup>85</sup>). Основными продуктами реакции в большинстве случаев являются  $\alpha$ -дифтораминофторимины. *Бис* (дифторамино) алкены удалось выделить лишь при взаимодействии тетрафторгидразина с гексином-2<sup>87</sup> и перфторацетиленами<sup>88</sup>, причем в последнем случае их образование иногда является основным процессом. Перфторированные 1,2-*бис* (дифторамино) алкены могут изомеризоваться в соответствующие N-фторимины при нагревании или облучении<sup>86</sup>. При взаимодействии тетрафторгидразина с несимметричными ацетиленами промежуточные *бис* (дифторамино) алкены могут перегруппировываться с образованием двух продуктов. Метилфенилацетилен, например, образует оба изомера<sup>85</sup>:

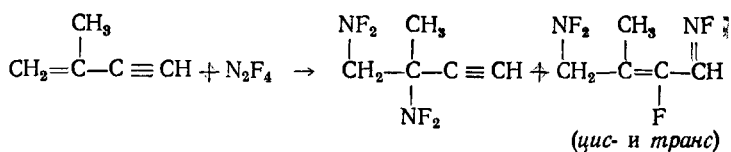


Однако фторангидрид фенилпропиоловой кислоты дает только один продукт перегруппировки —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}(\text{NF}_2)\text{C}(=\text{NF})\text{COF}$ .

Интересно, что в реакцию с 2,4-гексадином вступает только один моль тетрафторгидразина<sup>85</sup>. При этом имеет место 1,2-, а не 1,4-присоединение:

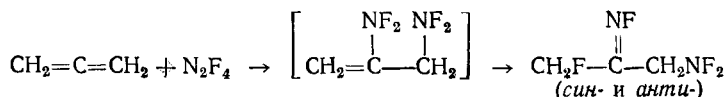


В то же время изопропенилацетилен дает продукты 1,2- и 1,4-присоединения<sup>85</sup>:

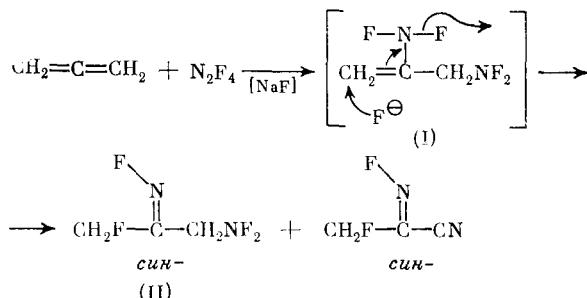




Образование  $\alpha$ -дифтораминофториминов наблюдается и в реакции тетрафторгидразина с алленом<sup>85, 86</sup>:



При катализе этой реакции фторид-ионом перегруппировка промежуточного продукта (I) становится стереоспецифичной, так как образуется только син-изомер (II), наряду с продуктом его дегидрофторирования<sup>86</sup>:

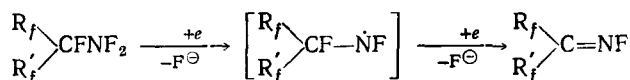


Продуктами реакции тетрафторгидразина с ацетиленами могут также быть 1,2-бис(фторимино)алканы (см. уравнение (1)), образованию которых благоприятствуют более длительное нагревание и более высокая температура<sup>79</sup>. На примере синтеза 2,3-бис(фторимино)гексафторбутана и бис(фторимино)сукцидонитрила было показано, что эта реакция может рассматриваться как удобный способ получения вицинальных бис(фторимино)производных<sup>79</sup>.

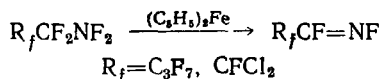
#### 4. Восстановительное дегалогенирование пергалогеналкилдифтораминов

Пергалогеналкилдифторамины, содержащие  $\text{NF}_2$ -группу у первичного или вторичного атома углерода, при восстановительном дегалогенировании превращаются в N-фторимины. Наиболее часто в качестве восстановителей применяются дициклопентадиенилжелезо (ферроцен)<sup>88-91</sup>, пентакарбонил железа<sup>92-94</sup> и ртуть<sup>95-98</sup>, реже серебро или азотистокислородное серебро<sup>99</sup>, иодистый калий или  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NI}$ <sup>100</sup>.

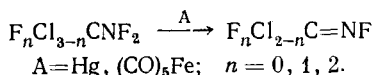
В основе процесса лежит последовательная передача электронов от восстановителя к дифтораминопроизводному, сопровождающаяся двукратным элиминированием фторид-иона<sup>92</sup>:



В случае пергалогеналкилдифтораминов, содержащих  $\text{NF}_2$ -группу у вторичного атома углерода, этот процесс останавливается на образовании N-фторимина<sup>89-91</sup>. Из первичных пергалогеналкилдифтораминов, в результате элиминирования еще двух ионов фтора, могут образоваться соответствующие нитрилы<sup>90, 92</sup>. Однако подбор подходящего восстановителя, лучше всего ферроцена<sup>88-90, 101</sup>, позволяет и в этом случае получать N-фторимин:



Восстановление дифтораминотригалогенметанов пентакарбонилем железа<sup>93, 94</sup> или ртутью<sup>95-97</sup> приводит к дигалоген-N-фторформиминам:

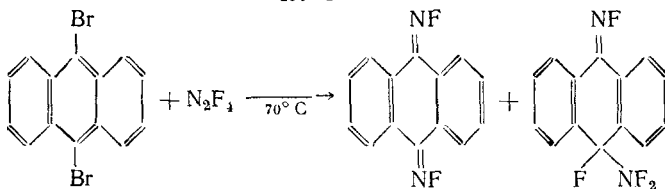
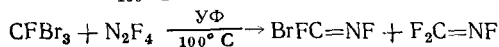
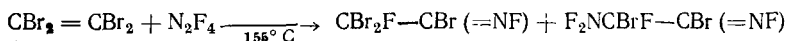


Легче всего реагирует дифтораминодихлорфторметан, труднее дифтораминодифторхлор- и дифтораминотрихлорметан. Ферроцен не восстанавливает эти соединения. При восстановлении дифтораминодихлорацетонитрила ртутью с хорошим выходом образуется 1-циано-N-фторформимидоилхлорид<sup>98</sup>.

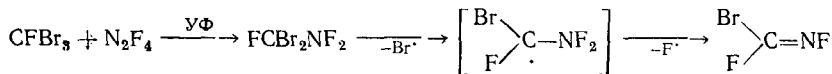
Имеются сведения, что восстановление *бис*(дифторамино)дихлорметана серебром или азотистокислым серебром приводит к получению N-фтордихлорформимина<sup>99</sup>, хотя, как правило, восстановление *гем-бис*(дифторамино)перфторалканов завершается образованием диазиринов<sup>88, 102, 103</sup>.

### 5. Реакции бром- или иодсодержащих соединений с тетрафторгидразином

Образование N-фториминов наблюдается в реакциях тетрафторгидразина с некоторыми бром- или иодсодержащими соединениями. Эти реакции еще не нашли широкого применения, хотя они часто приводят к высоким выходам N-фториминов, например, при взаимодействии тетрафторгидразина с бром- и иодпергалогенэтиленами<sup>77, 104</sup>, трибромфторметаном<sup>105</sup>, 9,10-дибромантраценом<sup>82</sup>:



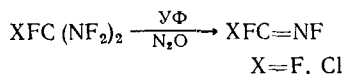
На первой стадии этих реакций образуются α-бром- или α-иоддифтораминопроизводные. Гомолитическое отщепление атома галогена приводит к образованию радикальной частицы RR'C—NF<sub>2</sub>, которая вследствие элиминирования фтор-радикала от дифтораминогруппы превращается в N-фторимин, например<sup>105</sup>:



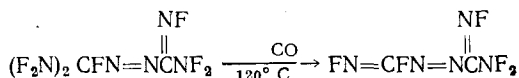
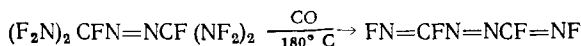
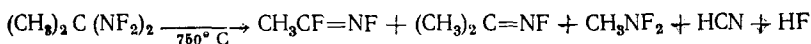
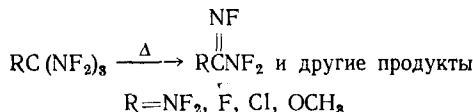
### 6. Гомолиз геминальных *бис* (дифторамино)производных

Гомолитический распад дифтораминопроизводных, содержащих группировку —C(NF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—, приводит к образованию N-фториминов. Реакция начинается с разрыва наименее прочной связи C—N<sup>32, 106</sup>; возникший при этом радикал RR'C—NF<sub>2</sub> стабилизируется с образованием соответствующего N-фторимина. Распад инициируется обычно УФ-облучением<sup>107</sup> или нагреванием<sup>108, 108-110</sup>. Так, фотолиз *бис*(дифторамино)дигало-

генметанов в присутствии  $N_2O$  приводит к получению N-фтордигалогенформиминов<sup>107</sup>.



Описано термическое разложение поли(дифторамино)галогенметанов<sup>32, 106, 109</sup>, *трис*(дифторамино)метоксиметана<sup>109</sup>, *2,2-бис*(дифторамино)пропана<sup>110</sup>, а также *азо-бис*(дифторамино)фторметана и *бис*(дифторамино)фторметаназотрифторформамидина в присутствии  $CO$ <sup>108</sup>.

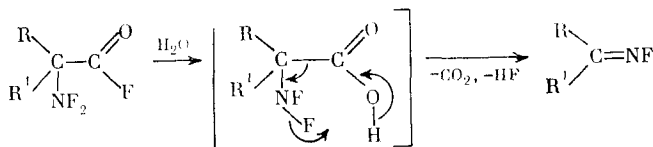


Состав продуктов пиролиза зависит как от структуры исходного поли(дифторамино)соединения, так и от температуры. В оптимальных условиях выход N-фториминов может достигать 60–70%<sup>106, 110</sup>.

Следует отметить, что образование N-фториминов наблюдается также при пиролизе дифтораминофтордиазирина<sup>111</sup>, трифторнитрозометана<sup>112</sup> и при фотолизе азофториминофторметан<sup>108</sup>.

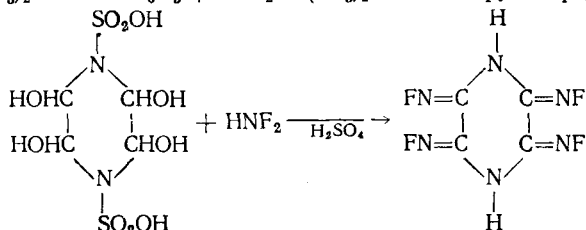
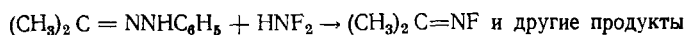
## 7. Прочие методы

Кроме рассмотренных выше методов, заслуживает внимания ряд реакций, приводящих к получению N-фториминов. Сюда прежде всего относится гидролиз фторангидридов  $\alpha$ -дифтораминопергалогенкарбоновых кислот<sup>113–115</sup>. При этом на первой стадии предполагается образование  $\alpha$ -дифтораминопергалогенкарбоновой кислоты, которая затем декарбоксилируется с одновременным элиминированием фтористого водорода. Для декарбоксилирования предложен циклический согласованный механизм<sup>114, 115</sup>:

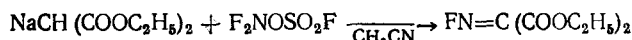


При действии водного диоксана на фторангидрид дифтораминодифторуксусной кислоты была выделена свободная кислота<sup>114</sup>. По аналогичной схеме протекает, по-видимому, омыление метилового эфира  $\alpha$ -дифторамино- $\alpha$ -цианпропионовой кислоты, приводящее к получению нитрила N-фториминопропионовой кислоты<sup>61</sup>. При действии фторида цезия на фторангидрид  $\alpha$ -дифтораминогексафторизомасляной кислоты образуются N-фторимин перфторацетона<sup>116</sup>.

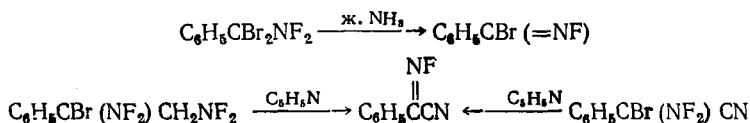
Некоторые N-фторимины получены с помощью дифторамина<sup>117, 118</sup>:



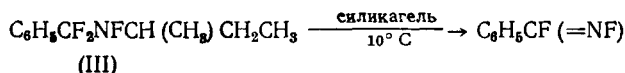
При взаимодействии натриймалонового эфира с  $\text{F}_2\text{NOSO}_2\text{F}$  образуется диэтиловый эфир N-фториминомалоновой кислоты<sup>119</sup>:



Образование N-фториминов наблюдается при реакции некоторых  $\alpha$ -бромдифтораминопроизводных с жидким аммиаком<sup>120</sup> или пиридином<sup>48</sup>:



Обработка диалкилфторамина (III) силикагелем привела к N-фторбензимидаилфториду<sup>121</sup>.



N-Фторимины были выделены при обработке  $\text{F}_2\text{NCCl}_2\text{SF}_5$  последовательно фторидом двухвалентного серебра и водой<sup>122</sup>, а также при совместном пиролизе перфтор-2-азапропена<sup>123</sup> или перфторпропилена<sup>124</sup> с трифторидом азота над фторидом цезия.

### III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Известные к настоящему времени N-фториминосоединения в большинстве своем являются жидкими, реже газообразными или твердыми веществами. Они устойчивы при хранении в сухой стеклянной посуде, но во влажной атмосфере могут постепенно гидролизоваться и взаимодействовать со стеклом.

Наиболее полно физико-химические характеристики определены для пентафторгуанидина<sup>30</sup>:

Температура кипения, °C	$-2,3 \pm 1$
Температура плавления, °C	$-148 \div -146$
Плотность <sup>25</sup> , г/мл	1,51 (0°C)
Уравнение давления пара	$\lg p = 7,322 - 1203/T$
Теплота испарения, ккал/моль	5,50
Константа Трутона	20,3
Энтальпия образования <sup>125</sup> , ккал/моль	+23

Для выделения чистых образцов этого соединения использовалась жидкостная хроматография на колонках<sup>126</sup>.

Термодинамические характеристики N-фториминов изучены мало. Найдено, что энтальпия образования N,N,N'-трифторгексанамидина рав-

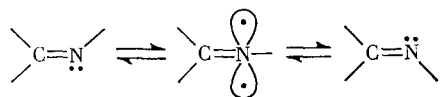
на  $-51,653 \pm 0,14$  ккал/моль<sup>127</sup>. Эта же величина, вычисленная для N-фторметиленимина различными методами, составляет 12,4<sup>128</sup> и 16,1 ккал/моль<sup>128, 129</sup>. Для N-фторметиленимина рассчитана энергия  $n-\pi^*$ -перехода<sup>130</sup>, которая оказалась равной 6,35 эв.

Геометрические параметры группы  $C=NF$ , рассчитанные для структур  $H_2C=NF$ ,  $HFC=NF$ ,  $F_2C=NF$ <sup>131</sup>,  $FN=C=NF$ <sup>132</sup>, могут служить ориентировочными для всего класса N-фториминосоединений. Из расчетов следует, что длина связи  $C=N$  составляет 1,28—1,29 Å, угол между связями  $F-N-C$  находится в пределах 108—118°, длина связи  $N-F$  равна примерно 1,38 Å (по другим данным  $\sim 1,25$  Å, однако это значение авторы<sup>132</sup> признают заниженным). Приведенные выше величины геометрических параметров для группы  $C=N-F$  близки к соответствующим значениям этих параметров для родственных классов соединений<sup>2, 9, 133</sup>.

Расчеты величин эффективных зарядов на атомах углерода и азота группы  $C=NF$ <sup>131</sup> показали, что в ряду  $H_2C=NF$ ,  $HFC=NF$ ,  $F_2C=NF$  они изменяются для атома углерода от  $-0,034$  до  $+0,389$ , а для атома азота — от  $-0,081$  до  $-0,140$ . Эти результаты, по-видимому, могут быть использованы, например, при сравнении реакционной способности различных N-фториминов по отношению к нуклеофильным реагентам.

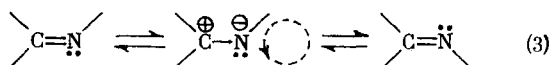
Для N-фториминов, содержащих неидентичные заместители при атоме углерода группы  $C=NF$ , возможно существование двух изомерных форм (*син*- и *анти*-). Эти изомеры во многих случаях были выделены. Для 2,3-бис(фторимино)бутана<sup>62</sup> и  $\alpha,\alpha$ -бис(фторимино)дибензила<sup>70</sup> были получены все три возможных изомера. Изомеры N-фториминов различаются по своим физико-химическим характеристикам, однако эти различия невелики. Так, для *син*- и *анти*-изомеров 1-циано-N-фторформимидоилфторида соответственно: температура кипения (°C)  $2 \pm 0,5$  и  $-3 \pm 0,5$ ; теплота испарения (ккал/моль) 6,58 и 6,34; уравнение давления пара  $\lg p = -1440/T + 9,13$  и  $\lg p = -1390/T + 8,01$ <sup>55, 72</sup>. Различия во временах удерживания стереоизомеров при ГЖХ позволяют выделять их в чистом виде. Доказательство структуры изомеров N-фториминов надежно осуществляется с помощью спектров ЯМР<sup>19</sup>F и масс-спектров<sup>27, 47, 55, 62</sup>. В некоторых случаях N-фторимины образуются в одной (или преимущественно в одной) из возможных изомерных форм. Иногда это объясняется влиянием стерических факторов, когда один из заместителей при углероде фториминогруппы имеет большие размеры (например трет-алкил<sup>43</sup>,  $SF_3$ ,  $COOCH_3$ <sup>55</sup>), в других случаях — стереоспецифичностью реакции образования N-фториминосоединения<sup>47, 86</sup>.

Стереоизомеры N-фториминов достаточно устойчивы в обычных условиях, а также при умеренном нагревании<sup>27</sup>. Теоретические расчеты показали, что энергия изомеризации стереоизомеров N-фториминов достаточно высока. Так, для N-фторметиленимина эта величина равна 32,5 ккал/моль<sup>134</sup>, а для дифторкарбодиимида 22,4 ккал/моль<sup>132</sup>. Эти значения были получены, исходя из предположения, что механизм изомеризации включает в себя переход двух несвязывающих электронов атома азота с  $sp^2$ -гибридной орбитали на чистую  $p$ -орбиталь<sup>134</sup>:



В определенных условиях, например при УФ-облучении, может наблюдаться переход одной изомерной формы N-фторимина в другую. Так, облучение *син*-бромфторметиленфторимина<sup>105</sup>, а также *син*, *син*- и *син*,

*анти*-2,3-бис(фторимино)бутанов<sup>62</sup> приводит к их изомеризации. В случае N,N,N'-трифтормонохлорацет- и N,N,N'-трифторбутирамидинов превращение *син*-изомера в *анти*-изомер наблюдается при выдерживании в эфирном растворе HCl<sup>135</sup>. Предполагается, что в этих случаях при изомеризации образуется одинарная связь C—N, допускающая возможность вращения NF-группы, по схеме (2) (при УФ-облучении) или по схеме (3) (при действии HCl)<sup>134</sup>:



Спектры ЯМР. Наличие атома фтора делает возможным исследование N-фториминов методом спектроскопии ЯМР <sup>19</sup>F. Спектры ЯМР <sup>19</sup>F сняты для большинства описанных в литературе N-фториминов и занимают важное место при определении их строения.

Химический сдвиг сигнала ядра <sup>19</sup>F в группе C=NF изменяется в широких пределах от +60 до -90 м. д. (относительно CCl<sub>3</sub>F)<sup>5, 136</sup>. Верхние значения этого интервала характерны для N-фториминов, содержащих при фториминной группе связь C—F. Сигналы для других N-фториминов наблюдаются, как правило, в более слабых полях. Наибольшее экранирование наблюдается в случае перфторметиленимина F<sub>2</sub>C=NF<sup>105</sup>, для которого δ(NF) = +67,0 м. д. (относительно CCl<sub>3</sub>F). Аналогичное экранирующее действие оказывают атомы азота и кислорода, в случае, когда они связаны с группой C=NF. Группа CN может, по-видимому, проявлять как экранирующее, так и дезэкранирующее действие<sup>136</sup>. Химический сдвиг сигнала ядра <sup>19</sup>F для *син*- и *анти*-изомеров N-фториминов различен, что используется для определения стереохимии этих соединений, особенно в сочетании со спектрами ПМР<sup>27, 55</sup>. Более подробно спектры ЯМР <sup>19</sup>F различных N-фториминов рассмотрены в обзоре<sup>136</sup>.

ИК-спектры. Для N-фториминов характерны две области поглощения в ИК-спектрах, связанные с наличием в этих соединениях как двойной связи C=N, так и связи N—F. Колебания двойной связи углерод—азот для большинства N-фториминов проявляются в области 1680—1600 см<sup>-1</sup>. Эта же область поглощения характерна и для других соединений со связью C=N<sup>133</sup>. Для некоторых N-фториминов наблюдается смещение полосы поглощения кратной связи в сторону больших или меньших частот, что связано с природой заместителей при атоме углерода фториминогруппы. Так например ν<sub>C=N</sub> для перфторметиленимина<sup>93</sup> составляет 1745 см<sup>-1</sup>, для динитрила N-фториминомалоновой кислоты<sup>72</sup> 1553 см<sup>-1</sup>.

Связь N—F проявляется в виде одной или двух полос<sup>55</sup> в области 1000—840 см<sup>-1</sup>. При наличии в N-фторимине других связей азот—фтор поглощение в этой области носит более сложный характер<sup>5</sup>.

Для геометрических изомеров N-фториминов полосы поглощения одинаковых связей занимают близкие положения<sup>53, 55, 62, 72, 79, 137</sup>, а в некоторых случаях ИК-спектры изомеров могут быть идентичны<sup>27</sup>.

Масс-спектры. Масс-спектрометрия находит все более широкое применение как физико-химический метод исследования N-фториминов<sup>23, 25, 26, 28, 30, 35, 39, 44, 55, 62, 91, 137—139</sup>. Однако число работ, в которых масс-спектры используются как основной метод при установлении структуры

N-фториминов, весьма ограничено. Следует упомянуть лишь работу<sup>62</sup>, где масс-спектрометрия использовалась для выяснения строения изомеров 2,3-бис(фторимино)бутана.

**Взрывчатые свойства.** Органические N-фторимины в большей или меньшей степени обладают взрывчатыми свойствами. Особенно чувствительны к внешним воздействиям соединения, содержащие в молекуле наряду с фторимино- также и дифтораминогруппы, причем эти свойства усиливаются при увеличении числа дифтораминогрупп<sup>5</sup>. Чрезвычайно взрывчатым соединением является пентафторгуанидин<sup>25</sup>. Взрывы этого соединения наблюдались при трении, ударе и других внешних импульсах, а также при фазовых переходах (особенно часто при плавлении). Работа с такими соединениями требует специальных мер предосторожности.

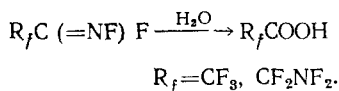
#### IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Среди органических производных азота, содержащих связь N—F, N-фторимины оказались наиболее реакционноспособными. Большое многообразие реакций, в которые могут вступать эти соединения, во многом обусловлено наличием в них двойной связи C=N. Это прежде всего многочисленные реакции с нуклеофильными и электрофильными реагентами, а также реакции окисления, восстановления и т. п.

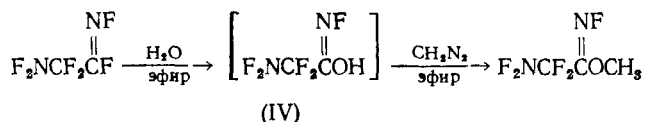
##### 1. Гидролиз

Наиболее подробно изучен гидролиз пентафторгуанидина и тетрафторформамидина<sup>25, 30, 31, 126, 140</sup>. В противоположность гидролитически устойчивым насыщенным дифтораминоалканам, эти соединения сравнительно легко подвергаются гидролизу. Особенно быстро и экзотермично пентафторгуанидин и тетрафторформамидин реагируют с водными растворами щелочей<sup>30, 140</sup>; реакция сопровождается выделением эквивалентного количества азота, что используется для газометрического анализа этих соединений<sup>126</sup>. Гидролиз пентафторгуанидина и тетрафторформамидина при действии воды протекает в течение нескольких часов, еще медленнее они реагируют с концентрированной серной кислотой. Продуктами гидролиза в последних двух случаях являются двуокись углерода, дифторамин, фтористый водород и гидросиламин. При взаимодействии пентафторгуанидина с концентрированной соляной кислотой образуется также хлордифторамин<sup>140</sup>.

Гидролиз N-фторимидоилфторидов перфторкарбоновых кислот приводит к образованию соответствующих кислот<sup>16, 141</sup>.



На примере N-фторимидоилфторида дифтораминодифторуксусной кислоты было показано<sup>11, 141, 142</sup>, что на первой стадии этой реакции образуется N-фторимидокислота (IV), строение которой было доказано ЯМР <sup>19</sup>F и ИК-спектрами, а также реакцией с диазометаном. Попытки выделить N-фторимидокислоту в свободном виде к успеху не привели.

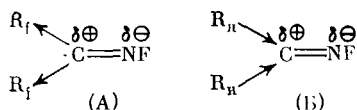


Отмечается также, что С-хлордифторформимин может храниться над водой в течение 50 часов без заметного разложения<sup>93</sup>, а N-фторимины перфторкетонров не изменяются при контакте с концентрированной серной или фторсульфоновой кислотой<sup>11</sup>.

Гидролиз водородсодержащих N-фториминов описан лишь на двух примерах. Известно, что при кипячении N-фториминоциклогексана с 2 М водным раствором серной кислоты получен циклогексанон<sup>99</sup>. Аналогично при гидролизе метилбутил-N-фториминокарбоната<sup>57</sup> водно-спиртовым раствором HCl образуется метилбутилкарбонат.

## 2. Реакции с нуклеофилами

Реакционная способность N-фториминов по отношению к нуклеофильным реагентам определяется поляризацией связи  $C=N$ , обуславливающей электронный дефицит на атоме углерода, и в значительной степени зависит от природы заместителей, связанных с ним. Заместители, проявляющие  $-I$ -эффект (А), повышают реакционную способность N-фториминов по отношению к нуклеофилам, напротив, заместители с  $+I$ -эффектом (Б) — понижают ее.

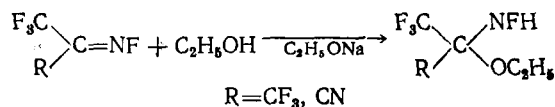


Наиболее высокую реакционную способность по отношению к нуклеофильным реагентам обеспечивают такие заместители, как перфторалкил,  $NF_2$ , галоген и др.

Понижение нуклеофильных свойств реагента затрудняет его реакцию с N-фторимином. Наиболее четко это прослеживается на примере взаимодействия N-фториминов со спиртами и аминами<sup>143, 144</sup>. При использовании реагентов с пониженными нуклеофильными свойствами обычно применяют катализаторы основного характера (триэтиламин, пиридин, мочевины и др.).

Присоединение нуклеофильных реагентов начинается с анионоидной атаки на положительно поляризованный атом углерода группы  $C=NF$  с одновременным смещением  $\pi$ -электронов связи  $C=N$  на атом азота. При действии нуклеофилов с подвижным атомом водорода, которые наиболее часто использовались в этих реакциях (например, спирты, амины, цианистый водород, азотистоводородная кислота и др.), образуются соответствующие N-фтораминопроизводные. Иногда они являются достаточно стабильными соединениями, и их наличие доказано различными методами физико-химического анализа; в других случаях эти соединения претерпевают дальнейшие превращения, которые зависят от их структуры, условий реакции и других факторов.

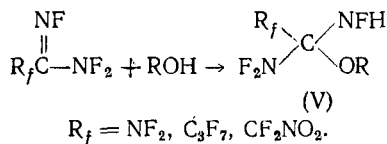
**Спирты.** N-Фторимины перфторкетонров и нитрилы  $\alpha$ -фториминоперфторкарбоновых кислот в присутствии алкоголята натрия способны присоединять алифатические спирты по связи  $C=N$ <sup>11, 142, 145, 146</sup>. Образующиеся *гем*-фтораминоалкоксипроизводные вполне устойчивы при хранении и перегонке.





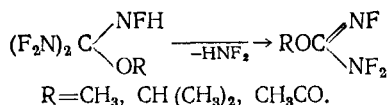
В случае N-фториминов перфторкетонов эта реакция обратима и при связывании спирта, например, уксусным ангидридом в виде ацетата<sup>143</sup>, равновесие может быть смещено в сторону образования исходного N-фторимина.

Пентафторгуанидин<sup>32, 45, 143, 147–159</sup> и перфторамидины<sup>27</sup> в реакциях со спиртами также образуют продукты присоединения (V):



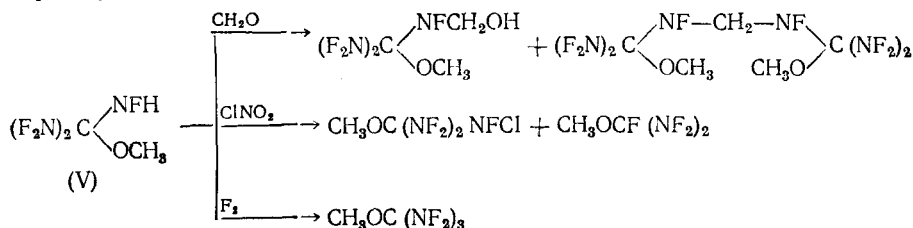
Пентафторгуанидин, кроме того, способен к образованию аддуктов и с другими соединениями, содержащими гидроксильную группу (органические кислоты, оксими, гидроксамовые кислоты, амидоксими, а также фенолы с электроотрицательными заместителями и др.)<sup>143, 154</sup>. Метилловый и этиловый спирты, обладающие высокой нуклеофильностью, весьма энергично реагируют с пентафторгуанидином в обычных условиях. Наоборот, спирты с электроотрицательными заместителями и карбоновые кислоты для завершения реакции требуют применения щелочного катализатора (мочевина, триэтиламин, пиридин). В аналогичных условиях трифторуксусная кислота не реагирует с пентафторгуанидином.

Продукты присоединения спиртов к пентафторгуанидину при нагревании или обработке фторидами металлов ( $\text{NaF}$ ,  $\text{AgF}_2$ ) в результате элиминирования дифторамина превращаются в соответствующие алкокситрифторформамидины<sup>32, 143, 154</sup>. В некоторых случаях эта реакция протекает самопроизвольно.



Продукты присоединения спиртов к перфторамидинам устойчивы лишь в растворах, из которых выделены быть не могут<sup>27</sup>.

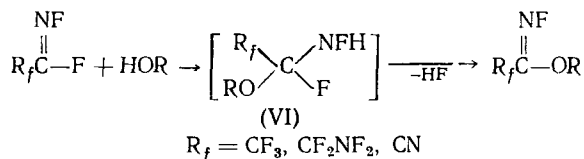
Атом водорода фтораминогруппы в соединениях типа (V) достаточно подвижен и способен к замещению на другие атомы или группы атомов, например<sup>143</sup>:



Последняя реакция нашла широкое применение для синтеза *трис*(дифторамино)метилловых эфиров из соответствующих *бис*(дифторамино)фтораминоалкоксипроизводных, полученных взаимодействием пентафторгуанидина с такими спиртами как этиленгликоль, глицерин<sup>154</sup>, метанол и этанол<sup>143, 147, 159</sup>, перхлорат этаноламина<sup>149, 150, 155</sup>, 2,2-динитропропан-1,3-диол<sup>157</sup>, *трис*(оксиметил)нитрометан<sup>152</sup>, окись 1,4-диоксибутена-2<sup>148, 151, 153</sup>, тетра(оксиметил)фосфонийхлорид<sup>45</sup>, тринитроэтанол<sup>158</sup>, спирты, содержащие дифтораминогруппу<sup>154, 156</sup>, а также с оксимом ацетона<sup>143</sup>. Простые эфиры, содержащие дифтораминогруппы, были также

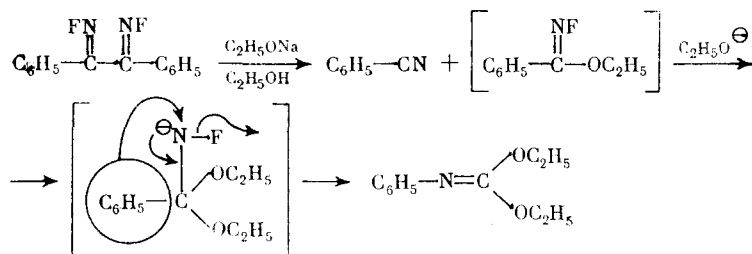
получены фторированием продуктов присоединения метанола к перфторамидинам<sup>27</sup>.

Продуктами взаимодействия спиртов с N-фторимидоилфторидами перфторкарбоновых кислот и 1-циано-N-фторформимидоилфторидом являются соответствующие N-фториминоэфиры<sup>72, 74, 141, 143, 145</sup>. Предполагается<sup>143</sup>, что промежуточно образуется фтораминопроизводное (VI):



N-Фторимины, содержащие при атоме углерода алкильные или арильные заместители, менее активны в реакциях со спиртами. Так, если N,N,N'-трифторамидины перфторкарбоновых кислот гладко присоединяют спирты (см. выше), то N,N,N'-трифторамидины нефторированных кислот не реагируют со спиртами даже в присутствии катализатора<sup>27</sup>.

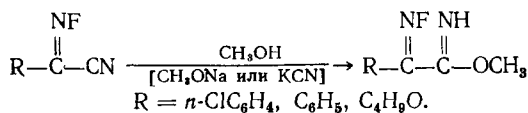
Реакции N-фториминов, содержащих алкильный или арильный радикалы, протекают как правило в избытке алкоголята и могут сопровождаться перегруппировкой углеродного скелета молекулы. Так, при действии избытка алкоголята натрия в спирте на нитрилы  $\alpha$ -фториминоарилуксусных кислот образуются смеси соответствующих арилцианидов и N-арилиминокарбонатов<sup>57, 58</sup>. Аналогичные продукты получены из  $\alpha,\alpha$ -бис(фторимино)дибензила<sup>70</sup>. Механизм реакции включает, по-видимому, перегруппировку, подобную перегруппировке Бекмана, например:



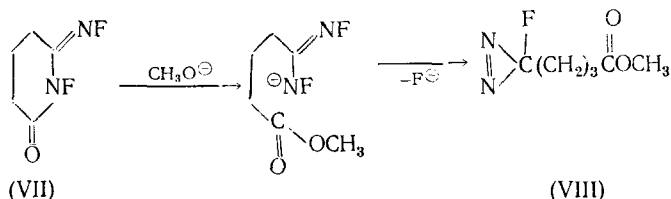
В аналогичных условиях циан-группа нитрила  $\alpha$ -фториминобутоксиксусной кислоты проявляет псевдогалогидные свойства и замещается на метокси-группу<sup>57</sup>:



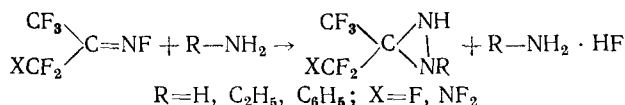
В то же время реакция нитрилов  $\alpha$ -фториминоарил- и  $\alpha$ -фториминобутоксиксусных кислот с метиловым или этиловым спиртом в присутствии каталитических количеств алкоголята или цианида калия завершается образованием иминоэфиров  $\alpha$ -фториминокарбоновых кислот в результате присоединения спирта к группе  $\text{C}\equiv\text{N}$  и не затрагивает фториминогруппу<sup>57</sup>.



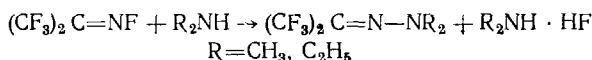
При взаимодействии фторимина (VII) с метилатом натрия образуется диазирин (VIII) <sup>67</sup>:



Амины. N-Фторимины перфторкетонов легко, уже при  $-78^\circ$  взаимодействуют с аммиаком и первичными аминами, образуя соответствующие диазиридины <sup>11, 142, 144–146</sup>:



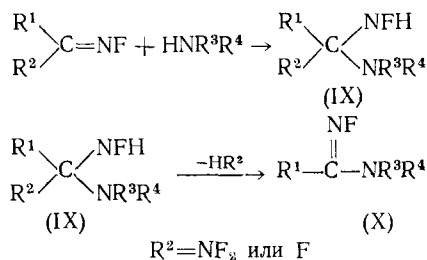
При реакции с вторичными аминами основными продуктами являются N,N-диалкилгидразоны перфторкетонов <sup>11, 142, 144, 146</sup>:



Предполагается, что эти продукты получают в результате сложных превращений образующихся на первой стадии неустойчивых геминальных амино-фтораминопроизводных <sup>11, 144</sup>. Механизм этих реакций подробно рассмотрен в обзоре <sup>11</sup>.

Реакции нитрилов  $\alpha$ -фториминоперфторкарбоновых кислот с аминами обычно приводят к аналогичным результатам. Однако в случае первичных аминов, наряду с диазиридинами, образуются N-фтор-N'-алкиламидины, вследствие проявления циан-группой псевдогалоидных свойств <sup>11, 142</sup>.

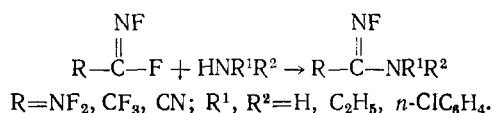
Изучено также взаимодействие аммиака и аминов с пентафторгуанидином <sup>32, 144, 154, 159–162</sup>, перфторбигуанидом <sup>161, 162</sup>, динитрилом N-фториминомалоновой кислоты <sup>137</sup>, 1-циан-N-фторформимидоилфторидом <sup>137</sup>, перфторцианформамидином <sup>37, 137, 159, 160, 162, 163</sup>, бис(дифторамино)-фторметилазотрифторформамидином <sup>107</sup>, нитрилом  $\alpha$ -фториминоперфторвалерияновой кислоты <sup>37</sup>, тетрафторформамидином <sup>144</sup>, N-фтортрифторацетимидоилфторидом <sup>144</sup>. Перечисленные N-фторимины в реакциях с аминами образуют продукты типа (IX). В некоторых случаях эти продукты могут превращаться в новые N-фторимины (X), вследствие элиминирования дифторамина или фтористого водорода:



Взаимодействию N-фториминов с аминами способствует применение полярных растворителей, таких как ацетонитрил, диметилловый эфир, тетрагидрофуран <sup>144</sup>.

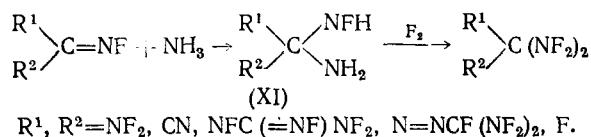
Наиболее подробно эта реакция изучена на примере пентафторгуанидина, который оказался реакционноспособным по отношению не только к аминам, но и к другим соединениям, содержащим связь N—H (амиды, имиды, амидины карбоновых кислот, нитрамыны, производные гидразина и др.)<sup>32, 144, 159</sup>. Устойчивость продукта присоединения амина к пентафторгуанидину определяется природой вовлекаемого в реакцию амина<sup>144</sup>. Так, например, при взаимодействии пентафторгуанидина с аммиаком, *n*-циан- и *n*-трифторметиланилином образуются аддукты, устойчивые при низкой температуре. Нагревание их до комнатной температуры вызывает потерю дифторамина с образованием соответствующих трифторгуанидинов. Продукты присоединения более основных аминов неустойчивы даже при низких температурах. Так, с *n*-бутиламином и диметиламином уже при  $-78^\circ$  образуются алкилтрифторгуанидины.

При взаимодействии аминов с N-фторимидоилфторидами, образуются N-фторамидины в результате отщепления HF от промежуточного продукта присоединения<sup>55, 72, 144</sup>:



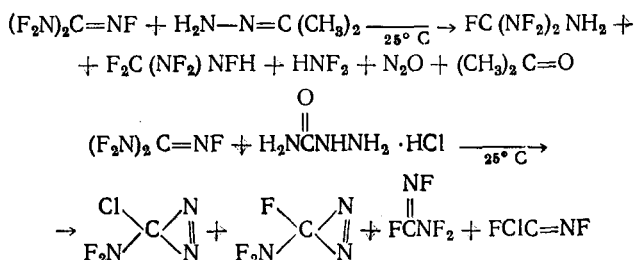
В то же время продукт присоединения аммиака к 1-циано-N-фторформимидоилфториду, по-видимому, может существовать при низких температурах<sup>123</sup>.

Из всего многообразия продуктов присоединения amino к N-фториминам практическое применение в настоящее время нашли продукты присоединения аммиака (XI). На большом числе примеров показано, что в этих соединениях атомы водорода в amino- и фтораминогруппах могут быть замещены на атомы фтора<sup>37, 107, 137, 144, 159-163</sup>:



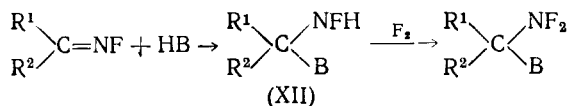
Эта реакция привела к получению ряда новых дифтораминопроизводных. В случае пентафторгуанидина было получено соединение, содержащее максимально возможное число дифтораминогрупп у одного атома углерода — тетракис(дифторамино)метан<sup>144, 159-162</sup>.

Пентафторгуанидин реагирует с гидразоном ацетона и хлоргидратом семикарбазида, образуя сложную смесь продуктов в результате разложения и перегруппировки промежуточных соединений<sup>144</sup>.



Другие нуклеофильные реагенты. В реакцию с N-фториминами вовлекались и реагенты с менее выраженными нуклеофиль-

ными свойствами, такие как  $\text{HN}_3$ <sup>164</sup>,  $\text{HNCO}$ <sup>36, 165-170</sup>,  $\text{HCN}$ <sup>11, 32, 37, 137, 142</sup>,  $\text{HBr}$ <sup>138</sup> и  $\text{HF}$ <sup>143</sup>. Продуктами этих реакций в основном являются соответствующие N-фтораминопроизводные (XII), которые при фторировании элементарным фтором превращаются в дифтораминосоединения<sup>36, 37, 138, 143, 164, 165, 167-170</sup>.

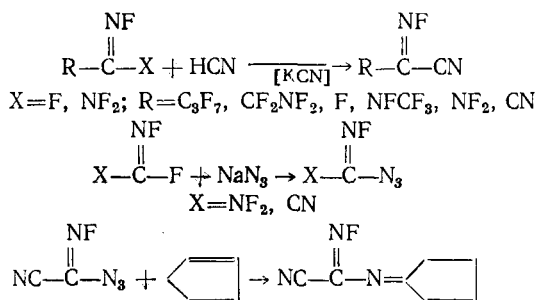


а)  $\text{B}=\text{N}_3$ ;  $\text{R}^1=\text{F}$ ,  $\text{NF}_2$ ;  $\text{R}^2=\text{F}$ ,  $\text{NF}_2$ ,  $\text{N}_3$ ;

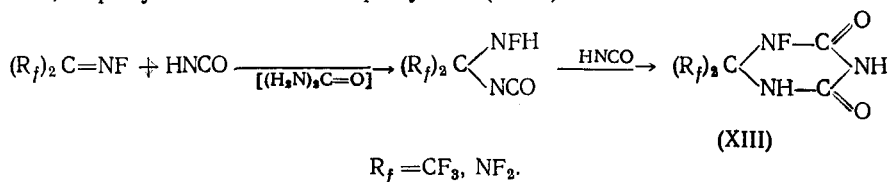
б)  $\text{B}=\text{Br}$ ,  $\text{NCO}^*$ ,  $\text{F}$ ;  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{NF}_2$ ;

в)  $\text{B}=\text{CN}$ ;  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CF}_3$  (не фторировали).

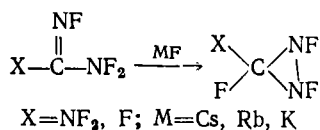
Иногда в результате реакции с нуклеофилом образуется продукт замещения, а не присоединения. Это имеет место при взаимодействии цианистого водорода с пентафторгуанидином<sup>32, 37, 137</sup>, трифторцианформамидином<sup>137</sup> и N-фторимидоилфторидами перфторкарбоновых кислот<sup>11, 37</sup> в присутствии каталитических количеств цианида калия, а также при действии  $\text{NaN}_3$  на тетрафторформамидин<sup>171</sup> и 1-циано-N-фторформимидоилфторид<sup>55, 72</sup>. Образующийся в последнем случае 1-циано-N-фторформимидоилазид устойчив лишь в растворе; при действии циклопентена он дает 1-циано-N-циклопентилиден-N'-фторформамидин<sup>55, 72</sup>.



Присоединение изоциановой кислоты к N-фториминам приводит к N-фтораминопроизводным, которые реагируют со второй молекулой  $\text{HNCO}$ , образуя циклические продукты (XIII)<sup>144, 165</sup>:



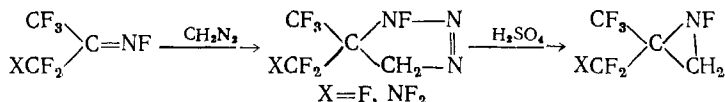
Пентафторгуанидин и тетрафторформамидин под действием фторидов щелочных металлов изомеризуются в диазиридины<sup>35, 88, 172, 173</sup>.



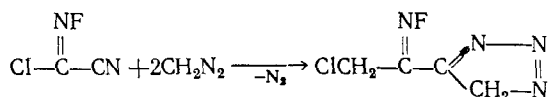
\* Вторым продуктом при фторировании является  $\text{C}(\text{NF}_2)_4$ .

Наиболее активным в этой реакции является фторид цезия. В случае тетрафторформамидина наряду с диазиридином образуется димер, структура которого окончательно не установлена<sup>172, 173</sup>.

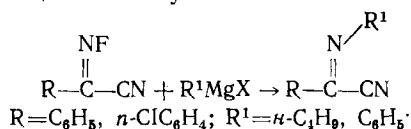
N-Фторимины перфторкетонов реагируют с диазометаном уже на холоду, образуя триазилины, которые могут быть превращены в соответствующие этиленимины<sup>11, 142</sup>:



1-Циан-N-фторформимидоилхлорид реагирует с двумя молями диазо-метана<sup>11, 142</sup>



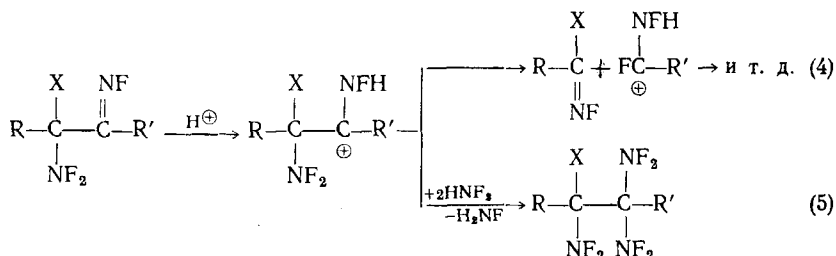
Взаимодействие нитрилов  $\alpha$ -фториминоарилуксусных кислот с магнийорганическими соединениями приводит к N-замещенным  $\alpha$ -амино-нитрилам с небольшим выходом<sup>57</sup>. Нитрил  $\alpha$ -фториминобутоксикусусной кислоты в эту реакцию не вступает.



### 3. Реакции с электрофилами

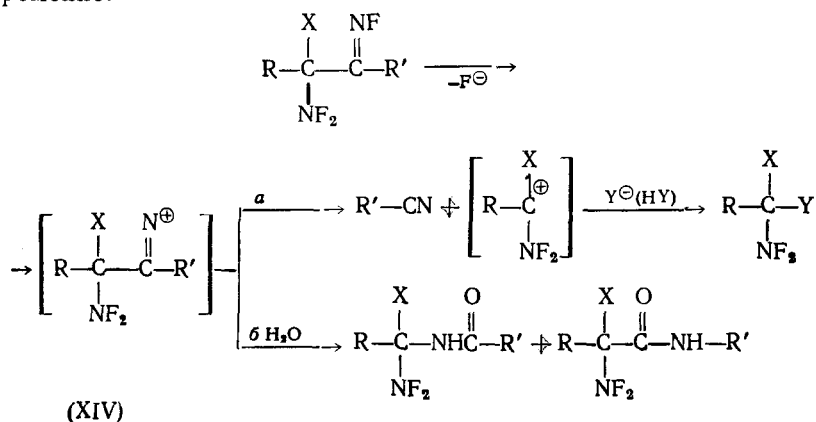
Взаимодействие N-фториминов с электрофильными реагентами изучено в меньшей степени. Реакции с электрофильными реагентами характерны для N-фториминов, у которых атом углерода группы  $\text{C}=\text{NF}$  связан с водородсодержащими алкильными или арильными радикалами. Среди этих реакций наиболее подробно изучено взаимодействие сильных минеральных кислот и кислот Льюиса с  $\alpha$ -дифтораминофториминами<sup>65, 66, 69, 80, 174, 175</sup>.

В принципе местом атаки электрофила может служить атом азота или атом фтора фториминогруппы. В первом случае при действии минеральных кислот должен образоваться катион ( $\text{>C}^{\oplus}-\text{NFH}$ ). Такой катион, полученный, например, из  $\alpha$ -(дифторамино)фторимина, мог бы распадаться по схеме (4) (аналогично распаду, например, 1-диэтилфосфато-2-дифтораминопроизводных в кислой среде<sup>69</sup>); в присутствии дифторамина возможна также реакция по схеме (5)<sup>66</sup>:



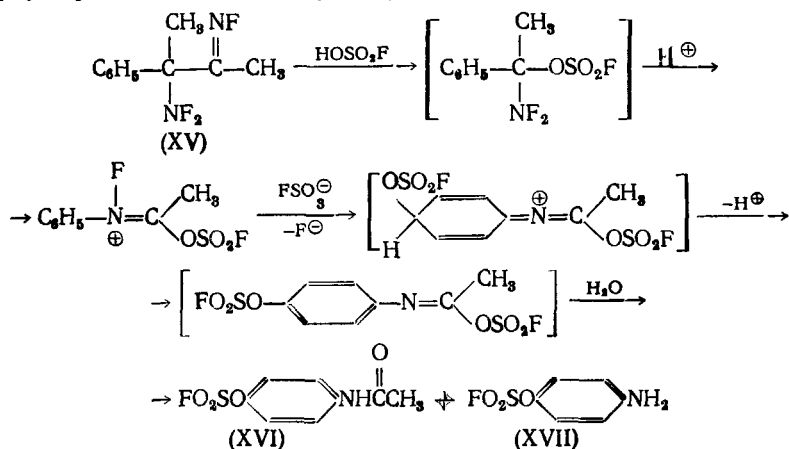
Однако такой механизм экспериментально не доказан, хотя возможность его реализации в определенных условиях не может быть исключена.

Общепринято, что первичным актом рассматриваемых реакций является атака электрофилом атома фтора фториминогруппы, приводящая к образованию комплекса за счет донорно-акцепторных взаимодействий между молекулой N-фторимина и электрофилом<sup>2</sup>. Распад этого комплекса приводит к образованию катиона с секстетом электронов на атоме азота (XIV). Далее углеродный скелет исходной молекулы расщепляется с образованием иона карбония (направление *a*), дальнейшие превращения которого зависят от условий реакции. Второе направление (*б*) включает в себя перегруппировку, аналогичную перегруппировке Бекмана, и завершается образованием соответствующих амидов. Известны случаи, когда реализуются оба направления одновременно.



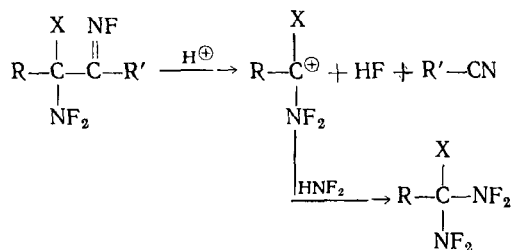
Реакция  $\alpha$ -дифтораминофториминов с трифторидом бора<sup>66, 69</sup> приводит к соединениям, содержащим группу  $\text{>C}(\text{NF}_2)\text{F}$  (направления *a*).

Более сложен механизм реакции между 2-дифторамино-2-фенил-3-фториминобутаном (XV) и фторсульфоновой кислотой<sup>65, 69, 175</sup>, продуктами которой являются *n*-фторсульфонилоксиацетанилд (XVI) и *n*-фторсульфонилоксианилин (XVII):



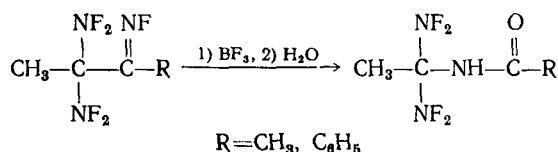
В рассмотренных реакциях образующийся промежуточно ион  $\alpha$ -дифтораминокарбония стабилизируется присоединением к нему анионов фтора или фторсульфата. Однако его стабилизация возможна и за счет взаимодействия с другими веществами, присутствующими в

реакционной среде<sup>176, 177</sup>. Так, дифторамина алкилируется карбкатионом с образованием *гем-бис*-(дифторамино) производных:

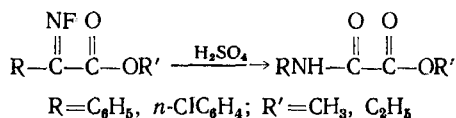


Этот метод позволил синтезировать ряд недоступных ранее геминальных производных, таких как 1-галоген-1,1-бис(дифторамино)- и 1,1,1-трис(дифторамино)алканы<sup>68, 174</sup>, которые не удавалось получить из соответствующих карбонильных соединений. Наиболее эффективной в этих реакциях оказалась фторсульфовая кислота, однако в некоторых случаях лучшие выходы конечных продуктов получены при использовании концентрированной серной кислоты.

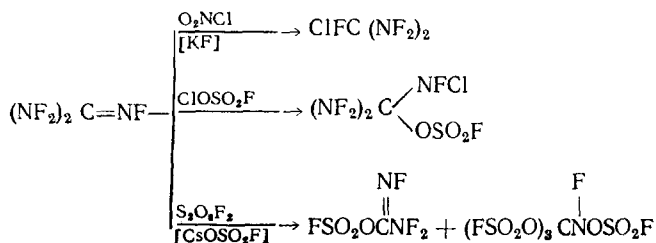
Взаимодействие  $\alpha, \alpha$ -бис(дифторамино)фториминов с  $\text{BF}_3$  протекает по направлению  $b$ , причем образуются соответствующие амиды<sup>66</sup>:



К аналогичным результатам приводит взаимодействие эфиров  $\alpha$ -фтор-иминоарилуксусных кислот с концентрированной серной кислотой<sup>57</sup>:



N-Фторимины, содержащие электроотрицательные заместители при углероде группы  $C=NF$  (перфторалкил, фтор, дифтораминогруппа и др.), менее активны в реакциях с электрофильными реагентами. Об этом свидетельствует, например, инертность N-фторимина перфтор-ацетона по отношению к концентрированной серной и фторсульфоновой кислотам<sup>14</sup>. Вместе с тем, такие N-фторимины могут быть вовлечены в реакцию с более сильными электрофилами. Известны, например, реакции пентафторгуанидина с хлористым нитрилом<sup>178</sup>, фторсульфатом хлора<sup>179</sup>, пероксидисульфурилдифторидом<sup>180</sup>, однако механизм этих реакций не ясен.





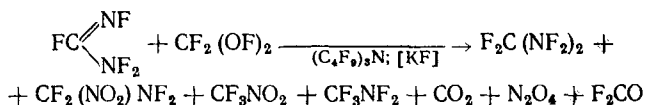
## 4. Реакции окисления и восстановления

N-Фторимины, с учетом степени окисления атома азота  $C=NF$ -группы, способны как к реакциям окисления, так и к реакциям восстановления; последний тип реакций для этих соединений более характерен, что обусловлено наличием относительно слабой связи азот—фтор (энергия связи 65—75 ккал/моль).

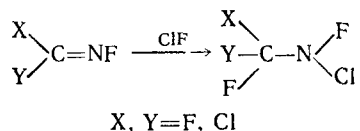
В присутствии группы  $NF_2$  в  $\alpha$ -положении к фториминогруппе отношение каждой из этих групп к окислителям и восстановителям будет различным, поскольку атом азота в дифтораминогруппе находится в более окисленном состоянии, чем во фториминогруппе. Поэтому первая стадия реакций геминальных дифтораминофториминосоединений с восстановителями, вероятно, будет протекать за счет  $NF_2$ -группы, а с окислителями — за счет группы  $=NF$ .

Имеющиеся в литературе сведения об окислении N-фториминов ограничены в основном реакциями пентафторгуанидина. В обычных условиях пентафторгуанидин устойчив к действию газообразного фтора<sup>166</sup>, а также марганцовокислого калия и ванадата серебра в твердом состоянии<sup>103</sup>. Концентрированная азотная кислота<sup>103</sup> и «царская водка»<sup>99, 103, 140</sup> разрушают пентафторгуанидин до углекислого газа, фтористого водорода и окислов азота. В последнем случае образуется также бис(дифторамино)дихлорметан. При взаимодействии пентафторгуанидина с двуокисью марганца образуются в основном *цис*- и *транс*-изомеры дифтордиазина<sup>95</sup>.

Тальбот и Кошар изучали окисление пентафторгуанидина, C-галоген-трифторформамидинов и перфторамидинов перфторалкилгипофторитами в присутствии каталитических количеств фторида или цианида калия<sup>28, 29, 139</sup>. Эти реакции протекают весьма сложно, неоднозначно и сопровождаются образованием продуктов фторирования, окисления и деструкции, например:



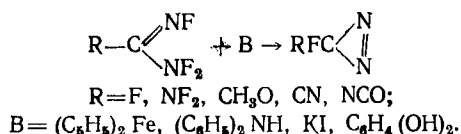
При взаимодействии фторида хлора с галоген-N-фторформиминами легко образуются соответствующие фторхлораминогалогенметаны в результате присоединения молекулы  $ClF$  по связи  $C=N$  исходного имина<sup>97</sup>:



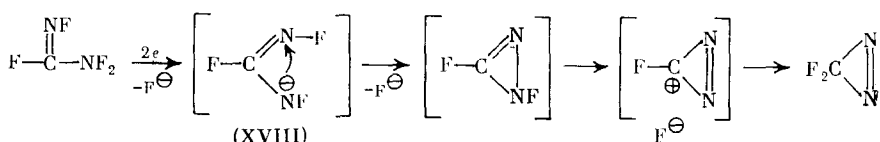
В случае N-фторимина перфторацетона эта реакция протекает лишь в присутствии фторида цезия<sup>97</sup>.

N-Фторимины легко вступают в реакцию с различными восстановителями. Так, например, они интенсивно выделяют иод из водных растворов иодида калия<sup>32, 103, 126</sup>, что может служить качественной реакцией на эти соединения. Продукты восстановления N-фториминов в этих реакциях в большинстве случаев не были установлены. В то же время показано, что при действии водно-ацетонитрильного раствора иодида калия в присутствии уксусной кислоты на N-фторимин перфторацетона образуются перфторацетон и аммиак<sup>166</sup>.

Восстановление N-фториминов, содержащих трифторгуанильную группировку, ферроценом<sup>88, 102, 181</sup>, дифениламином, гидрохиноном<sup>88, 103, 181</sup>, иодидом калия<sup>88, 103</sup> в различных органических растворителях приводит к образованию диазиринов.



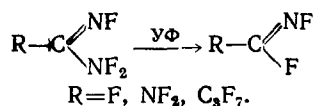
Несмотря на то, что выходы продуктов невелики, эта реакция оказалась удобной для получения различных диазиринов<sup>88</sup>. Предполагаемая схема реакции включает восстановление группы  $\text{NF}_2$  с выбросом фторид-иона и образованием аниона (XVIII), способного циклизироваться в N-фтор-диазирин. Дальнейшая перегруппировка, по-видимому, через промежуточный диазириний-катион завершается образованием конечного продукта<sup>102</sup>:



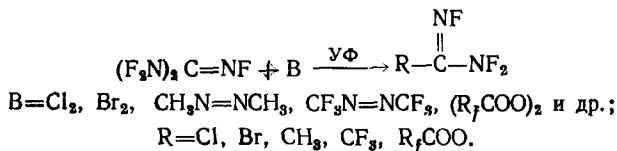
## 5. Пиролиз и фотолиз

Пиролиз N-фториминов изучался лишь на примере пентафторгуанидина и тетрафторформамидина<sup>25, 30, 31</sup>. С помощью дифференциально-термического анализа установлено, что эти соединения термически менее стабильны, чем соответствующие поли(дифторамино)перфторметаны<sup>30</sup>. Быстрый распад пентафторгуанидина наблюдается при 243°C, а тетрафторформамидина — при 208°C. Медленный распад пентафторгуанидина начинается лишь при 205°C. Основными продуктами распада этих соединений являются  $\text{CF}_4$ ,  $\text{NF}_3$  и  $\text{N}_2$ .

Фотолиз N-фториминов исследован более подробно. Так, было найдено, что облучение соединений с трифторгуанильной группировкой УФ-светом приводит к замещению дифтораминогруппы на фтор<sup>38</sup>.

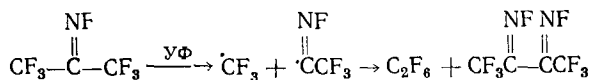


В присутствии соединений, способных к генерированию таких радикалов, как например хлор, бром, трифторметил и т. д., дифторамино-группа может быть замещена этими радикалами<sup>32, 38, 88</sup>, что положено в основу метода получения различных N,N,N'-трифторамидинов из пентафторгуанидина<sup>32</sup>.

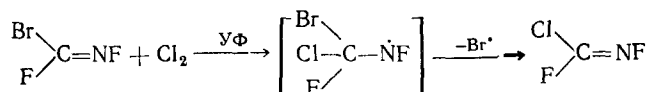


При облучении N-фторимина перфторацетона УФ-светом в вакууме в продуктах реакции идентифицирован гексафторэтан, который, воз-

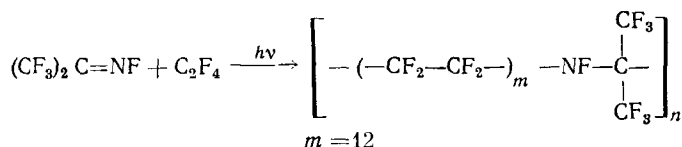
можно, образуется по следующей схеме<sup>91</sup>:



Первичным актом рассмотренных выше реакций фотолиза является распад исходного N-фторимина на два радикала, один из которых содержит фториминную группу. Рекомбинация этого радикала с другими радикалами приводит к различным N-фториминосоединениям. Вместе с тем, фотолитические реакции N-фториминов могут протекать и по механизму, включающему первоначальное присоединение радикальной частицы по связи C=N. Такой механизм был предложен, например, для образования C-хлордифторметиленимина при совместном облучении C-бромдифторметиленимина с хлором<sup>97</sup>:

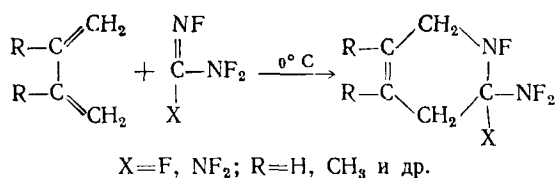


Взаимодействие N-фторимина перфторацетона с тетрафторэтиленом при гамма-облучении завершается образованием соответствующего сополимера<sup>91</sup>.



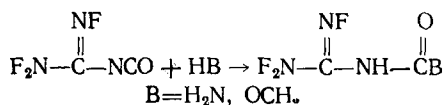
## 6. Другие реакции

Пентафторгуанидин и тетрафторформамидин легко вступают в реакцию Дильса-Альдера с образованием гетероциклических соединений<sup>182</sup>:

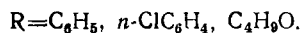
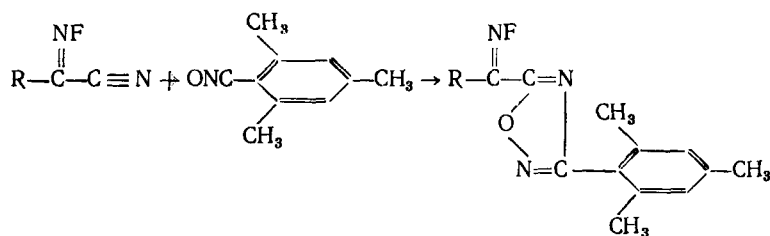


В присутствии каталитических количеств фторида цезия перфторгуанидин реагирует с формальдегидом<sup>183</sup>, образуя сополимер состава  $[(\text{F}_2\text{N})_2\text{CNF}(\text{CH}_2\text{O})_n]_y$ , где  $n=1-6$ ,  $y>1$ .

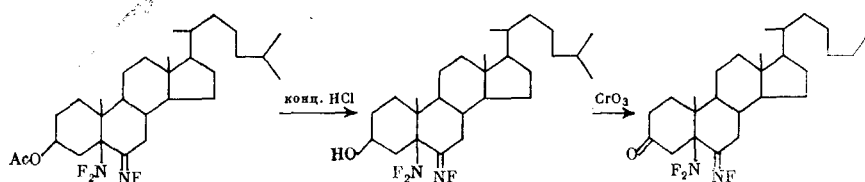
Если в молекуле N-фторимина присутствует функциональная группа, более реакционноспособная, чем группа C=NF, то в реакцию часто вступает лишь эта группа, а группа C=NF остается без изменений. Так, при взаимодействии трифторгуанилизоцианата с метанолом и аммиаком реагирует изоцианатная группа<sup>184</sup>



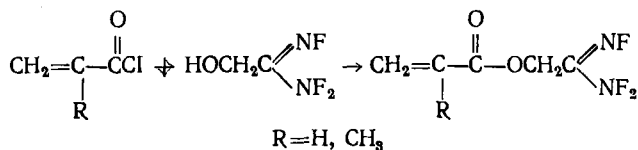
Цианогруппа в нитрилах  $\alpha$ -фториминоарил- и  $\alpha$ -фториминобутоксикусных кислот вступает в 1,3-циклоприсоединение с окисью нитрила<sup>57</sup>.



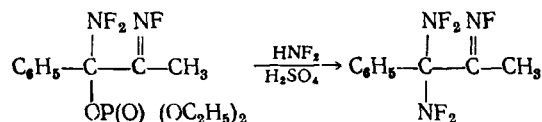
Ацетоксигруппу в 3 $\beta$ -ацетокси-5-дифторамино-6-(фторимино)холестерине можно омылить до гидроксильной, которая может быть окислена до кетогруппы<sup>76</sup>:



2-Фторимино-2-дифтораминоэтанол ацилируется хлорангидами акриловой и метакриловой кислот<sup>64</sup>:



При обработке  $\alpha$ -дифторамино- $\alpha$ -(диэтилфосфато)фториминов дифторамином в присутствии концентрированной серной кислоты наблюдается замещение фосфатной группы на дифтораминогруппу<sup>66, 68</sup>.



В аналогичных условиях  $\alpha$ -дифторамино- $\alpha$ -(ацетокси)фторимины разрушаются<sup>66, 68, 81</sup>.

## V. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Судя по литературным данным, основной интерес к синтезу N-фториминов связан с поисками новых компонентов ракетных топлив и взрывчатых веществ. При этом N-фторимины, как правило, выступают в качестве исходных веществ для дальнейших синтезов. Наиболее часто с этой целью используется пентафторгуанидин, на основе которого были получены соединения, рассматриваемые как окислители ракетных топлив (тетракис(дифторамино)метан<sup>144, 159-162</sup>, трис(дифторамино)метилловые эфиры нитроспиртов<sup>152, 157, 158</sup>, бис(дифторамино)фторнитрометан<sup>28, 139</sup>

и др.), а также как энергетически выгодные связующие или пластификаторы твердых ракетных топлив<sup>37, 148–151, 156, 158, 182, 183</sup>. В некоторых случаях N-фторимины сами рассматриваются как компоненты ракетных топлив, например, N,N,N'-трифторформамидин<sup>23</sup>, 2,3,5,6-тетракис(фторимино)пиперазин<sup>118</sup>, трифторгуанилизотиоцианат и его производные<sup>184</sup>, перфторбигуанид и 1-{бис(дифторамино)фторметил}-1,2,3,3-тетрафторгуанидин<sup>18–20, 40</sup>. Смесь пентафторгуанидина с окислами азота предложена в качестве окислителя ракетных топлив<sup>21</sup>. Некоторые N-фториминосоединения, содержащие большое число окислительных группировок, предложены в качестве взрывчатых веществ<sup>23, 24</sup>, либо в качестве исходных соединений для получения последних<sup>137, 160–163</sup>.

Среди N-фториминов найдены физиологически активные вещества. Так, например, дифтораминофториминостероиды ингибируют рост предстательной железы<sup>76</sup>. Фториминоциклоалканы и -алкены рассматриваются как полупродукты для синтеза бактерицидных препаратов<sup>78</sup>.

Определенный интерес представляет использование N-фториминов как мономеров для сополимеризации и инициаторов полимеризации. Так, N-фторимин перфторацетона легко сополимеризуется с тетрафторэтиленом с образованием термопластичного полимера, по свойствам близкого к «тефлону»<sup>91</sup>. 1,2-бис(Фторимино)соединения способны инициировать полимеризацию, например, этилена и тетрафторэтилена<sup>79</sup>. Ряд патентов посвящен использованию N-фториминов (главным образом перфторированных) для синтеза диазиринов<sup>35, 88, 99, 181</sup> — потенциальных мономеров и источников бирадикалов.

Некоторые N-фторимины предложены в качестве ингибиторов коррозии<sup>72</sup>, отбеливающих агентов<sup>24</sup> и окислителей в химических реакциях<sup>23</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Дж. Гофман, Р. Г. Невил, Успехи химии, 32, 984 (1963).
2. А. В. Фокин, Ю. М. Косырев, Там же, 35, 1897 (1966).
3. J. K. Ruff, Chem. Rev., 67, 665 (1967).
4. А. В. Фокин, Ю. М. Косырев, Журн. ВХО им. Менделеева, 15, 81 (1970).
5. J. P. Freeman, Adv. Fluorine Chem., vol. 6, London, 1970, p. 287.
6. А. Ловлейс, Д. Роуч, У. Постельнек, Алифатические фторсодержащие соединения, ИЛ, М., 1961.
7. М. Гудлицкий, Химия органических соединений фтора, «Госхимиздат», М., 1961.
8. У. Шеппард, К. Шартс, Органическая химия фтора, «Мир», М., 1972.
9. А. В. Панкратов, Химия фторидов азота, «Химия», М., 1973.
10. А. В. Фокин, Ю. Н. Студнев, Л. Д. Кузнецова, Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 24, «Химия», М., стр. 7–466.
11. B. L. Dyatkin, K. N. Makarov, J. L. Knunyants, «Tetrahedron», 27, 51 (1971).
12. R. N. Haszeldine, Research (London), 4, 338 (1951).
13. J. A. Cuculo, L. A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., 74, 710 (1952).
14. J. A. Attaway, R. H. Groth, L. A. Bigelow, Там же, 81, 3599 (1959).
15. B. C. Bishop, J. B. Hynes, L. A. Bigelow, Там же, 86, 1827 (1964).
16. J. B. Hynes, B. C. Bishop, B. Y. Pranaw, L. A. Bigelow, Там же, 85, 83 (1963).
17. Пат. США 3450762 (1969); РЖХим., 1970, 12Н175.
18. Пат. США 3350448 (1967); РЖХим., 1969, 10Н95.
19. Пат. США 3367968 (1968); РЖХим., 1969, 8П255.
20. Пат. США 3555094 (1971); РЖХим., 1971, 18П211.
21. Пат. США 3354011 (1967); РЖХим., 1969, 6П274.
22. Пат. США 3410853 (1968); РЖХим., 1970, 9П217.
23. Пат. США 3393238 (1968); РЖХим., 1970, 2П250.
24. Пат. США 3326889 (1967); С. А., 67, 64407. (1967).
25. R. A. Davis, J. L. Kroon, D. A. Rausch, J. Org. Chem., 32, 1662 (1967).
26. D. A. Rausch, J. J. Hoekstra, Там же, 33, 2522 (1968).
27. D. L. Ross, C. L. Coon, M. E. Hill, Там же, 35, 3093 (1970).
28. Пат. США 3387033 (1968); РЖХим., 1969, 21Н755.
29. Пат. США 3541128 (1970); РЖХим., 1971, 16Н57.
30. R. J. Koshar, D. R. Husted, C. D. Wright, J. Org. Chem., 32, 3859 (1967).

31. R. J. Koshar, D. R. Husted, C. D. Wright, Abstr. 4-th Intern. Symp. Fluor. Chem., Esters Park, Colorado, 1967, p. 30.
32. Пат. США 3726903 (1973); РЖХим., 1974, 6Н63.
33. Пат. США 3461162 (1969); РЖХим., 1970, 16П278.
34. Пат. США 3564562 (1971); РЖХим., 1971, 21Н138.
35. Пат. США 3345359 (1967); С. А. 68, 78268 (1968).
36. Пат. США 3699094 (1972); РЖХим., 1973, 21П158.
37. Пат. США 3394142 (1968); РЖХим., 1969, 24Н762.
38. Пат. США 3403087 (1968); РЖХим., 1969, 19Н38.
39. Пат. США 3548000 (1970); РЖХим., 1971, 15П250.
40. Пат. США 3361815 (1968); РЖХим., 1969, 3П297.
41. J. B. Hunes, T. E. Austin, L. A. Bigelow, Inorg. Chem., 7, 1647 (1968).
42. Пат. США 3399234 (1968); РЖХим., 1969, 23Н227.
43. J. K. Ruff, J. Org. Chem., 32, 1675 (1967).
44. V. Grakauskas, Intra-Science Chem. Report, 5, 85 (1971).
45. Пат. США 3548003 (1970); РЖХим., 1971, 14П263.
46. Пат. США 3372192 (1968); РЖХим., 1969, 11Н120.
47. V. Grakauskas, K. Baum, J. Org. Chem., 34, 2840 (1969).
48. V. Grakauskas, K. Baum, V Международ. симпозиум по химии фтора, тезисы докладов, «Наука», М., 1969, стр. 8.
49. W. Hückel, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Physik Klasse, 1946, № 1, S. 55.
50. D. H. R. Barton, R. H. Hesse, M. M. Pechet, T. Toh Hee, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, 732.
51. А. В. Фокин, Ю. М. Косырев, Н. П. Новоселов, Н. А. Брусенцова, Ж. общ. химии, 39, 1135 (1969).
52. А. В. Фокин, Ю. М. Косырев, Н. П. Новоселов, Н. А. Брусенцова, ДАН СССР 183, 1361 (1968).
53. S. K. Brauman, M. E. Hill, J. Org. Chem., 34, 3381 (1969).
54. S. K. Brauman, M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 89, 2131 (1967).
55. A. L. Logothetis, G. N. Sausen, J. Org. Chem., 31, 3689 (1966).
56. R. C. Petru, J. P. Freeman, Там же, 32, 4034 (1967).
57. Т. Е. Stevens, Там же, 33, 2660 (1968).
58. Т. Е. Stevens, Там же, 32, 670 (1967).
59. С. М. Sharts, Там же, 33, 1008 (1968).
60. А. В. Фокин, Ю. М. Косырев, Н. П. Новоселов, Ж. общ. химии, 39, 1337 (1969).
61. А. В. Фокин, Ю. М. Косырев, Н. П. Новоселов, Н. А. Брусенцова, Там же, 39, 1141 (1969).
62. S. K. Brauman, M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 89, 2127 (1967).
63. Пат. США 3714254 (1973); РЖХим., 1974, 3П199.
64. Пат. США 3732288 (1973); РЖХим., 1974, 6П174.
65. Т. Е. Stevens, J. Org. Chem., 33, 2664 (1969).
66. Т. Е. Stevens, Там же, 34, 2451 (1969).
67. Т. Е. Stevens, W. H. Graham, J. Am. Chem. Soc., 89, 182 (1967).
68. J. P. Freeman, R. C. Petru, T. E. Stevens, Там же, 91, 4778 (1969).
69. Т. Е. Stevens, Tetrahedron Letters, 1967, 3017.
70. F. A. Johnson, C. Nancy, T. E. Stevens, J. Org. Chem., 32, 466 (1967).
71. С. О. Parker, T. E. Stevens, Там же, 37, 922 (1972).
72. Пат. США 3215709 (1965); РЖХим., 1967, 5Н99.
73. Б. Л. Дяткин, К. Н. Макаров, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1134.
74. Б. Л. Дяткин, К. Н. Макаров, И. Л. Кнунянц, Там же, 1968, 657.
75. А. С. Филатов, М. А. Энглин, Ж. общ. химии, 38, 1408 (1968).
76. Пат. США, 3196167 (1965); РЖХим., 1966, 21Н418.
77. G. N. Sausen, A. L. Logothetis, J. Org. Chem., 33, 2330 (1968).
78. Пат. США 3479404 (1969); РЖХим., 1970, 23Н153.
79. Пат. США 3337605 (1967); РЖХим., 1969, 13Н32.
80. J. P. Freeman, V Международ. симпозиум по химии фтора, Тезисы докладов, «Наука», М., 1969, стр. 6.
81. W. H. Graham, 154-th Meeting of the Amer. Chem. Soc., Abstr. of Papers, Chicago, 111, 1967, S-159.
82. A. L. Logothetis, J. Org. Chem., 31, 3686 (1966).
83. Т. Е. Stevens, Org. Prep. and Procedures, 2, 53 (1970).
84. С. L. Bumgardner, Tetrahedron Letters, 1964, 3683.
85. R. C. Petru, C. O. Parker, F. A. Johnson, T. E. Stevens, J. P. Freeman, J. Org. Chem., 32, 1534 (1967).
86. G. N. Sausen, A. L. Logothetis, Там же, 32, 2261 (1967).
87. А. В. Фокин, В. И. Зимин, Ю. Н. Студнев, Л. Д. Кузнецова, Ж. орг. химии, 7, 247 (1971).
88. Пат. США 3637663 (1972); С. А. 76, 113195 (1972).

89. Пат. США 3674785 (1972); С. А. 77, 151998 (1972).
90. R. A. Mitsch, J. Am. Chem. Soc., 87, 328 (1965).
91. Пат. США 3577460 (1971); РЖХим., 1971, 24С575.
92. А. С. Филатов, М. А. Энглин, В. И. Якутин, Ж. общ. химии, 39, 1325 (1969).
93. В. А. Гинсбург, К. Н. Смирнов, Там же, 39, 1331 (1969).
94. В. А. Гинсбург, К. Н. Смирнов, Там же, 37, 1413 (1967).
95. R. DeMarco, L. Zaborowski, J. M. Shreeve, 3-rd European Symp. Fluor. Chem., Resumes, 1970, p. 42.
96. L. M. Zaborowski, J. M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc., 92, 3665 (1970).
97. R. F. Swindell, L. M. Zaborowski, J. M. Shreeve, Inorg. Chem., 10, 1635 (1971).
98. L. M. Zaborowski, J. M. Shreeve, Там же, 10, 407 (1971).
99. Пат. США 3355492 (1967); РЖХим., 1969, 8Н72.
100. R. L. Rebertus, J. J. Mc Brady, J. G. Gagnon, J. Org. Chem., 32, 1944 (1967).
101. Пат. США 3509197 (1970); РЖХим., 1971, 5Н134.
102. R. A. Mitsch, J. Org. Chem., 33, 1847 (1968).
103. R. L. Rebertus, P. E. Toren, Там же, 32, 4045 (1967).
104. Пат. США 3700708 (1972); РЖХим., 1973, 17Н103.
105. D. H. Dybvig, Inorg. Chem., 5, 1795 (1966).
106. J. M. Sullivan, A. E. Axworthy, T. J. Houser, J. Phys. Chem., 74, 2611 (1970).
107. Пат. США 3403086 (1968); РЖХим., 1969, 21Н99.
108. J. B. Hynes, T. E. Austin, L. A. Bigelow, Inorg. Chem., 11, 418 (1972).
109. F. C. Rauch, A. J. Fauelli, J. Phys. Chem., 78, 2189 (1974).
110. D. S. Ross, T. Mill, M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 94, 8776 (1972).
111. R. A. Mitch, E. W. Neuvar, P. H. Ogden, J. Heterocycl. Chem., 4, 389 (1967).
112. А. Я. Якубович, С. П. Макаров, В. А. Гинсбург, Н. Ф. Привезенцева, Л. Л. Мартынова, ДАН СССР, 141, 125 (1961).
113. Б. Л. Дяткин, К. Н. Макаров, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2582.
114. Р. А. Беккер, Б. Л. Дяткин, М. Л. Кнунянц, Там же, 1967, 1060.
115. Б. Л. Дяткин, Р. А. Беккер, И. Л. Кнунянц, Там же, 1966, 2245.
116. D. T. Meshri, J. M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc., 90, 1711 (1968).
117. C. L. Bumgardner, J. P. Freeman, Tetrahedron Letters, 1966, 5547.
118. Брит. пат. 1081866 (1967); РЖХим., 1968, 19П208.
119. А. В. Фокин, Ю. Н. Студнев, Л. Д. Кузнецова, Авт. свид. СССР № 311902 (1971); Бюлл. изобр., 1971, № 25.
120. K. Baum, J. Org. Chem., 34, 3377 (1969).
121. R. F. Merritt, F. A. Johnson, Там же, 32, 416 (1967).
122. L. M. Zaborowski, J. M. Shreeve, Inorg. Chim. Acta 5, 311 (1971).
123. М. А. Энглин, И. В. Ермакова, В. И. Якутин, Ж. общ. химии, 39, 1134 (1969).
124. R. D. Dresdner, F. N. Tlumas, J. A. Young, J. Am. Chem. Soc., 82, 5831 (1960).
125. G. C. Sinke, C. J. Thompson, R. E. Jostad, L. C. Walker, A. C. Swanson, J. Chem. Phys., 47, 1852 (1967).
126. R. L. Rebertus, K. L. Fiedler, G. W. Kottong, Analyt. Chem., 39, 1867 (1967).
127. G. A. Carpenter, M. F. Zimmer, E. E. Baroody, R. A. Robb, J. Chem. Eng. Data, 16, 46 (1971).
128. L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Chem. Soc. (A), 1971, 2299.
129. L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 93, 289 (1971).
130. R. Ditchfield, J. E. Bene, J. A. Pople, Там же, 94, 703 (1972).
131. J. M. Howell, Там же, 98, 886 (1976).
132. M. S. Gordon, F. Herbert, Там же, 90, 2471 (1968).
133. К. Райд, Курс физической органической химии, «Мир», М., 1972.
134. F. Kerek, G. Ostrogovich, Z. Simon, J. Chem. Soc. (B), 1971, 541.
135. А. В. Фокин, В. П. Столяров, В. С. Галахов, А. Т. Узун, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2159.
136. W. S. Brey, J. B. Hynes, Fluorine Chem. Rev., 2, 111 (1968).
137. Пат. США 3654341 (1972); РЖХим., 1973, 7П251.
138. Пат. США 3354217 (1967); РЖХим., 1969, 8П264П.
139. Пат. США 3585218 (1971); РЖХим., 1972, 5Н117.
140. R. L. Rebertus, B. M. Nippoldt, J. Org. Chem., 32, 4044 (1967).
141. К. Н. Макаров, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 958.
142. К. Н. Макаров, Автореферат канд. дисс. ИНЭОС АН СССР, М., 1970.
143. J. L. Zollinger, C. D. Wright, J. J. McBrady, D. H. Dybvig, F. A. Fleming, G. A. Kurhojce, R. A. Mitsch, E. W. Neuvar, J. Org. Chem., 38, 1065 (1973).
144. C. D. Wright, J. L. Zollinger, Там же, 38, 1075 (1973).
145. Б. Л. Дяткин, К. Н. Макаров, И. Л. Кнунянц, V Междунар. симпозиум по химии фтора, тезисы докладов, «Наука», М., 1969, стр. 3.
146. К. Н. Макаров, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим. 1968, 192.
147. А. В. Фокин, В. С. Галахов, В. П. Радченко, В. П. Столяров, Там же, 1970, 199.

148. Пат. США 3441520 (1969); РЖХим., 1970, 21С257.
149. Пат. США 3449433 (1969); РЖХим., 1970, 17П177.
150. Пат. США 3624156 (1971); РЖХим., 1972, 16П226.
151. Пат. США 3721698 (1973); С. А., 78, 135642 (1973).
152. Пат. США 3564055 (1971); РЖХим., 1971, 22П254.
153. Пат. США 3564023 (1971); РЖХим., 1971, 20С294.
154. Пат. США 3707555 (1972); РЖХим., 1973, 21Н96.
155. Пат. США 3692838 (1973); РЖХим., 1973, 15Н96.
156. Пат. США 3564056 (1971); РЖХим., 1972, 22П255.
157. Пат. США 3548004 (1970); РЖХим., 1971, 15Н129.
158. Пат. США 3692837 (1972); РЖХим., 1973, 16П181.
159. Пат. США 3758555 (1973); РЖХим., 1974, 16Н126.
160. Пат. США 3663621 (1972); С. А., 77, 74818 (1972).
161. Пат. США 3683560 (1972); С. А., 78, 29216 (1973).
162. Пат. США 3654369 (1972); РЖХим., 1973, 7П250.
163. Пат. США 3654361 (1972); РЖХим., 1973, 6П203.
164. Пат. США 3405143 (1968); РЖХим., 1969, 24Н113.
165. W. C. Firth, H. R. Frank, E. G. Schriffert, J. Org. Chem., 38, 1080 (1973).
166. W. C. Firth, H. S. Frank, M. D. Meyers, Там же, 38, 1088 (1973).
167. Пат. США 3574710 (1971); РЖХим., 1972, 4П235.
168. Пат. США 3693034 (1972); С. А., 78, 32239 (1973).
169. Пат. США 3755404 (1973); РЖХим., 1974, 15П37.
170. Пат. США 3733360 (1973); РЖХим., 1974, 7П210.
171. Пат. США 3405144 (1968); РЖХим., 1969, 24П246.
172. Пат. США 3345360 (1967); С. А., 68, 95828 (1968).
173. W. C. Firth, J. Org. Chem., 33, 3489 (1968).
174. Пат. США 3439017 (1968); РЖХим., 1970, 15Н144.
175. T. E. Stevens, Chem. Commun., 1967, 1181.
176. S. P. Freeman, W. H. Graham, C. O. Parker, J. Am. Chem. Soc., 90, 121 (1968).
177. А. В. Фокин, Ю. М. Косырев, В. А. Макаров, Н. П. Новоселов, ДАН СССР, 186, 112 (1969).
178. Пат. США 3358028 (1967); РЖХим., 1969, 11Н107.
179. А. В. Фокин, В. А. Комаров, А. Т. Узун, А. М. Гуков, Ю. Н. Студнев, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1975, 727.
180. Пат. США 3721694 (1973); С. А., 78, 13641 (1973).
181. Пат. США 3407232 (1968); РЖХим., 1970, 7Н42.
182. Пат. США 3594385 (1971); РЖХим., 1972, 9П186.
183. Пат. США 3354211 (1967); РЖХим., 1969, 16Н135.
184. Пат. США 3488735 (1970); РЖХим., 1971, 3П241.