

УДК 541.124 : 547

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМОВ ГАЛОГЕНОВ  
В ОРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ — НОВЫЙ  
ТИП РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ  
У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА**

*Богуславская Л. С., Чувакин Н. Н., Карташов А. В.*

В обзоре обобщены и систематизированы данные по окислительному замещению атомов галогенов в органических галогенпроизводных. Рассмотрена стереохимия реакций, а также многочисленные перегруппировки, протекающие при окислительном замещении. Показано влияние замещаемого галогена (Cl, Br, I), заместителей у реакционного центра и реагента-окислителя на характер продуктов и механизм реакции.

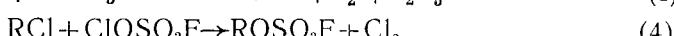
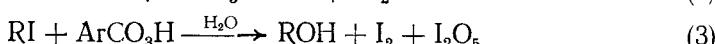
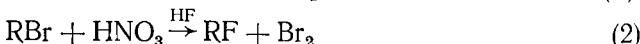
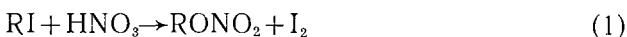
Библиография — 97 ссылок.

#### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1322
II. Реакции алкилиодидов и алкилбромидов с Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , ICl . . . . .	1323
III. Реакции алкилгалогенидов с азотной кислотой и другими неорганическими окислителями . . . . .	1325
IV. Реакции алкилиодидов с органическими пероксикислотами . . . . .	1329
V. Взаимодействие алкилгалогенидов с гипогалогенитами сильных кислот . . . . .	1334
VI. Взаимодействие алкилгалогенидов с фторидами галогенов . . . . .	1338
VII. Механизм окислительного замещения . . . . .	1345

#### I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие внимание исследователей привлекли многочисленные реакции алкилгалогенидов с реагентами-окислителями, которые протекают в мягких условиях и приводят к обмену галогена на другой нуклеофильный остаток и окислению отщепляемого галогена до молекулярного Hal<sub>2</sub> или гетероатомных молекул, содержащих окисленный галоген:



Светлаков и соавт., обнаружившие такие реакции при исследовании нитролиза галогеналканов азотной кислотой (уравнения (1), (2)), предложили удачное с нашей точки зрения название реакций этого типа — окислительное замещение.

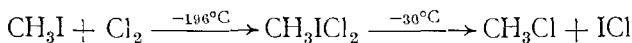
Интерес к этим реакциям вызван несколькими причинами. Так, высказано предположение, что аналогичный тип превращений имеет место при метаболизме алкилгалогенидов в живом организме (уравнение (3)), что обусловливает канцерогенные свойства некоторых галогеналканов. С другой стороны, препаративную ценность представляет введение этим способом в высокогалогенированные субстраты кислородной функции (уравнение (4)) или атома фтора (уравнение (5)) под действием таких мощных окислителей как фторсульфат хлора, монофторид хлора и родственные реагенты. Третьим и, наиболее важным стимулом, побуждающим к исследованию этих реакций, явилось стремление понять их механизм.

В настоящем обзоре обобщены и систематизированы имеющиеся данные, а также высказаны соображения о некоторых деталях механизма окислительного замещения галогенов у насыщенного атома углерода.

## II. РЕАКЦИИ АЛКИЛИОДИДОВ И АЛКИЛБРОМИДОВ С Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, ICl

Еще в прошлом веке было известно, что алкилиодиды и трет-алкилбромиды в мягких условиях — при низкой температуре в среде инертных растворителей — взаимодействуют с молекулярным хлором, образуя алкилхлориды и I<sub>2</sub> или Br<sub>2</sub> [1—3]. В 50-х гг. эта необычная реакция замещения у насыщенного атома углерода привлекла внимание химиков-теоретиков.

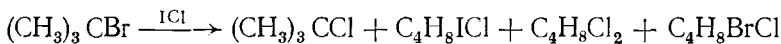
Алкилиодиды при хлорировании, подобно арилиодидам, дают органические соединения трехвалентного иода, которые, однако, неустойчивы и легко распадаются на алкилхлориды и молекулярный иод [4, 5]:



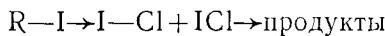
Первые данные о механизме этих реакций были получены в результате исследования кинетики реакции ICl с алкилиодидами и алкилбромидами в CCl<sub>4</sub> при 25°С [6, 7]. Для реакции бензилбромида и бензилиодида с ICl, при большом избытке бензилгалогенида, было получено уравнение скорости реакции

$$\frac{d(\text{IX})}{dt} = k [\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X}] [\text{ICl}]^2$$

Для изопропилиодида скорость реакции также имеет второй порядок по ICl, но не прямо пропорциональна концентрации изопропилиодида; аналогичные данные получены и для трет-бутилбромида. Реакция трет-бутилиодида с ICl протекает настолько быстро, что не удается изучить ее скорость даже в очень разбавленных растворах. В данных условиях бензилгалогениды дают соответствующие хлориды, в случае изопропилиодида образуется в основном иодхлорпропан. В реакции с трет-бутилбромидом наряду с трет-бутилхлоридом образуется сложная смесь дигалогенизобутанов:



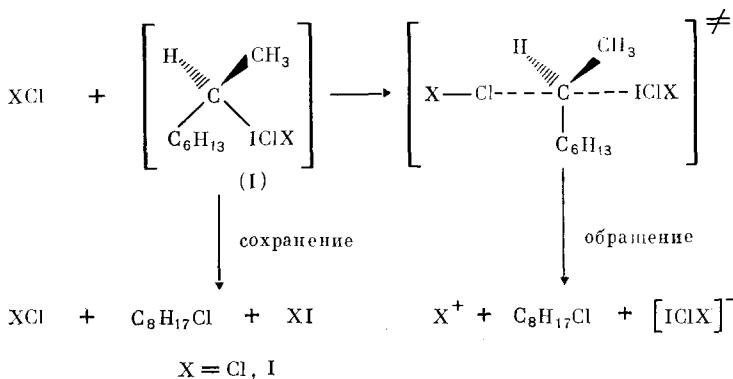
На основе кинетических данных был сделан вывод о том, что стадия, определяющая скорость данной реакции, заключается в атаке молекулы ICl на комплекс алкилгалогенид — монохлорид иода:



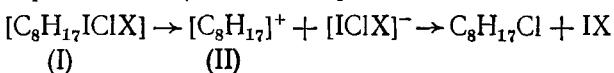
Стереохимия замещения иода на хлор и бром изучена на примере оптически активного 2-иодоктана [8, 9]. Реакция 2-иодоктана с Cl<sub>2</sub>, ICl и Br<sub>2</sub> гладко протекает при —78—0°С в среде инертных растворителей (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>), а также в смеси CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с CH<sub>3</sub>OH или пиридином, в отсутствие или в присутствии HCl с образованием 2-хлор- и 2-бромоктанов, преимущественно с обращением конфигурации. Чем выше полярность среды, тем больше образуется продукта с инверсией конфигурации. Так, *c<sub>i</sub>/c<sub>r</sub>* (*c<sub>i</sub>* и *c<sub>r</sub>* — количество продукта с обращением и сохранением конфигурации соответственно) в реакции оптически активных 2-иодоктанов с избытком Cl<sub>2</sub> в среде CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>OH (3 : 1), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>OH (3 : 1)—HCl (4 М) соответственно 1,5; 5,8 и 10,2 [8]. Аналогичная зависимость *c<sub>i</sub>/c<sub>r</sub>* от полярности среды наблюдается для реакции 2-иодоктанов с ICl.

Полученные результаты, по мнению авторов работы [8], согласуются с механизмом бимолекулярного нуклеофильного замещения молекулой галогена комплекса алкилиодида с галогеном (I) по схеме 1.

Схема 1



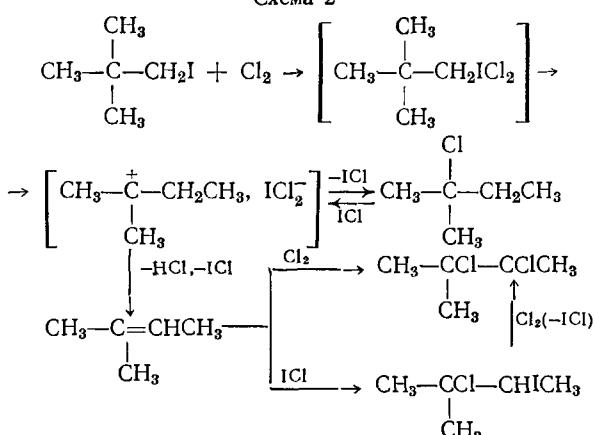
Атака комплекса (I) внешним нуклеофилом XCl приводит к обращению конфигурации, внутримолекулярный захват хлора в комплексе (I) приводит к сохранению конфигурации алкилхлорида. Комплекс (I) по существу представляет собой интермедиат — органическое соединение трехвалентного иода. Механизм, предполагающий гетеролиз комплекса (I) в 2-октилкарбокатион (II), маловероятен:



При таком механизме следовало бы ожидать большей степени рацемизации 2-октилхлорида с увеличением полярности реакционной среды.

При взаимодействии неопентилиодида с молекулярным хлором получен трет-амилхлорид и 2,3-дихлор-2-метилбутан [9]. Специальными опытами показано, что трет-амилхлорид при действии смеси ICl с Cl<sub>2</sub> также образует 2,3-дихлор-2-метилбутан, тогда как с чистым Cl<sub>2</sub> эта реакция не происходит. На основании полученных данных предложен механизм реакции неопентилиодида с Cl<sub>2</sub> [9] (схема 2).

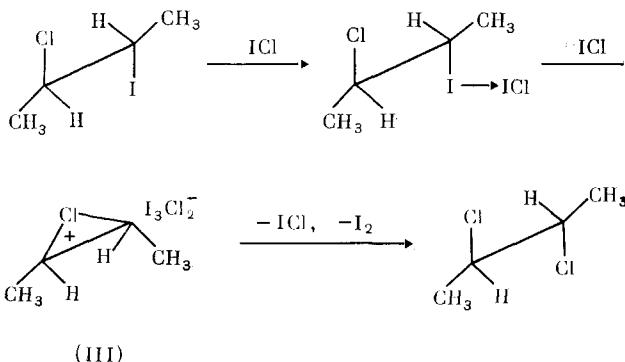
Схема 2



В недавней работе [10] исследована кинетика и стереохимия реакции вицинальных иодхлоралканов с ICl в CCl<sub>4</sub>, приводящей к вицинальным дихлоридам. Реакция 2-иод-3-хлор-2,3-диметилбутана с ICl имеет общий третий порядок — первый по субстрату и второй по ICl. Замещение иода в эритро- и трео-2-иод-3-хлорбутанах происходит стереоспецифично с сохранением конфигурации, что объясняется участием вицинального хлора в сохранении конфигурации промежуточного карбкатионного интермедиата (III) (схема 3).

Реакция эритро- и трео-1-иод-1-фенил-2-хлорпропанов с ICl протекает нестереоспецифично и в каждом случае приводит к смеси эритро- и трео-1,2-дихлор-1-фенилпропанов. Этот результат объясняется тем, что геми-

Схема 3

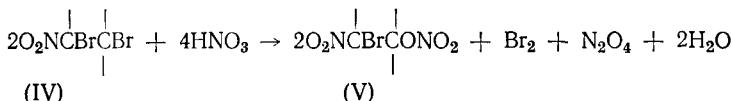


нальный фенильный заместитель делокализует положительный заряд карбкатионного интермедиата и тем самым препятствует участию соседнего хлора в образовании мостикового катиона типа (III).

В литературе описан единственный пример использования трихлорида иода в реакциях окислительного замещения [11]. При взаимодействии *n*-амилиодида с  $\text{ICl}_3$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  образуется *n*-амилхлорид с высоким выходом.

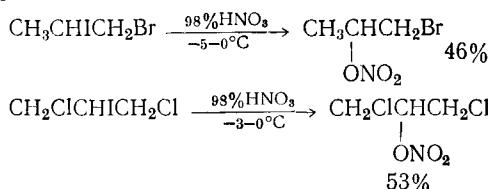
### III. РЕАКЦИИ АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ И ДРУГИМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

В 1968 г. обнаружено, что при действии концентрированной азотной кислоты на  $\alpha$ -нитро- $\alpha,\beta$ -дигалогеналканы (IV) при температуре 40—50° С происходит замещение атома брома в  $\beta$ -положении на нитратную группу с выделением элементарного брома по схеме [12]:

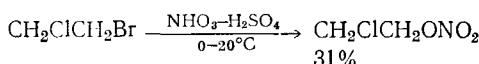


Атом брома в  $\alpha$ -положении на нитратную группу не замещается. Соответствующие эфиры азотной кислоты (V) выделены с выходами 35—75%. Авторы подробно исследовали эту необычную реакцию [13—14].

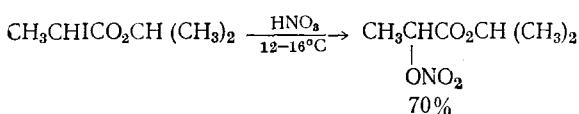
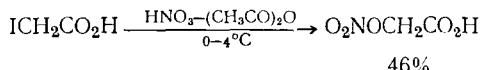
Установлено, что легче всего (при температурах  $<0^\circ\text{C}$ ) в реакцию с азотной кислотой вступают алкилиодиды. Реакционная способность алкилиодидов изменяется в ряду: третичные  $>$  вторичные  $>$  первичные. В этих условиях имеющиеся в молекуле атомы хлора и брома не замещаются, например:



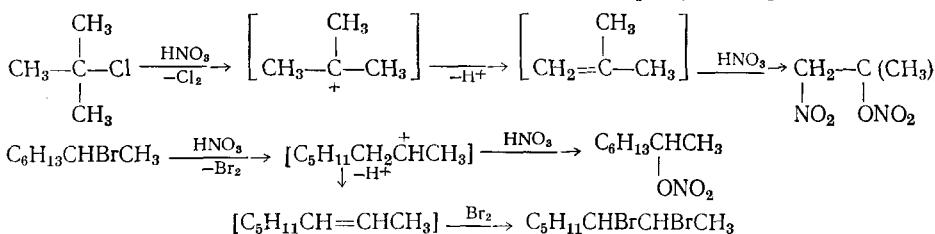
Алкилбромиды реагируют с азотной кислотой труднее, чем алкилиодиды. Из вторичных алкилбромидов при 10—15° С получаются соответствующие нитраты с выходом до 80%. Первичные алкилбромиды реагируют еще труднее при более высоких температурах. Реакция сопровождается окислительным разложением нитратов, поэтому выход продукта нитролиза снижается:



Иодкарбоновые кислоты и их эфиры также реагируют с азотной кислотой, образуя соответствующие нитраты [14]:

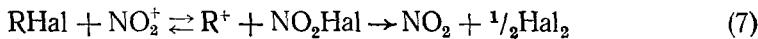


Нитролиз оптически активных 2-иод-, 2-бром- и 2-хлороктанов азотной кислотой или смесью азотной кислоты с уксусным ангидрилом дает оптически неактивный 2-октилнитрат. На этом основании авторы работы [13] заключили, что реакция протекает с промежуточным образованием карбкатионных интермедиатов. Это подтверждается тем, что в процессе нитролиза *трет*-бутилхлорида и 2-бромоктана образуются продукты элиминирования — олефины, далее дающие продукты присоединения:



Дальнейшее изучение взаимодействия иод- и бромалканов с азотной кислотой, азотным ангидридом, ацетилнитратом и хлористым нитрилом показало, что активной частицей, вызывающей гетеролитический разрыв ковалентной связи углерод — галоген в органическом галогенпроизводном, является катион нитрония [15] (схема 4).

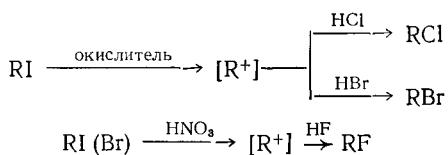
Схема 4



Необходимым условием окислительного замещения галогеналканов является окисление отщепляемого галогена до  $\text{Hal}_2$  (реакция (7)), которое сдвигает равновесие реакции в сторону образования карбкатиона. Образующиеся первичные карбкатионы претерпевают перегруппировку, в результате которой получаются смеси изомерных продуктов замещения. Так, при взаимодействии 1-иодпропана с 98%-ной  $\text{HNO}_3$  в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-18$ ÷ $-20^\circ\text{C}$  образуется смесь 1-пропил- и 2-пропилнитратов (48,6 : 51,4), из 1-иодоктана в этих условиях получено несколько продуктов: 1-октилнитрат, 2-октилнитрат, 3(4)-октилнитраты в отношении 23,2 : 29,2 : 47,6. Авторы отмечают, что изомерный состав продуктов реакции зависит от многих факторов: порядок смешения реагентов, концентрация азотной кислоты, температура реакции и т. п. Например, при прибавлении раствора 1-иодбутана в метиленхлориде к азотной кислоте (мольное отношение 1 : 10) отношение 1- и 2-бутилнитратов составляет 18 : 82, а при обратном прибавлении 96 : 4.

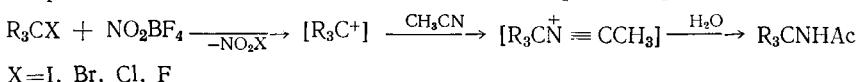
При действии смеси концентрированной азотной кислоты с ацетан-гидридом на 1-бромуэтан при 15—20°С образуются 1-бутилнитрат (15,7%), 2-бутилнитрат (63,0%), 1-бутилацетат (8,1%) и 2-бутилацетат (13,2%).

Не только азотная кислота, но и  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  или  $\text{HF}$  могут выступать в качестве нуклеофилов при окислительном замещении галогенов в органических галогенпроизводных [16—18]. В качестве окислителей могут служить, наряду с  $\text{HNO}_3$ , также  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{NaN}_3$  и хлорная известь [17].



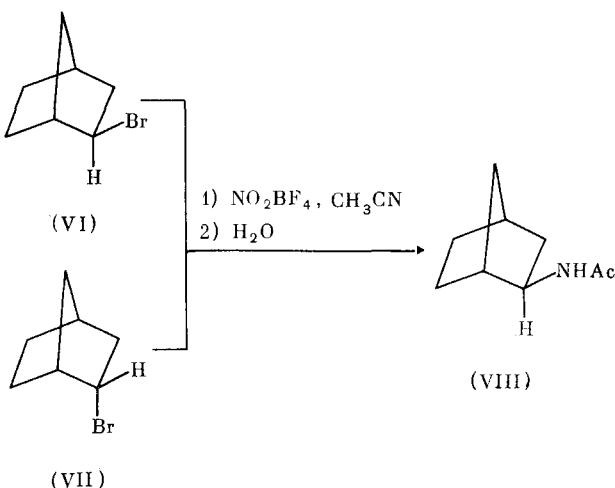
При пропускании HCl в смеси иодалканов с перекисью водорода выход соответствующих хлоралканов достигает 88%. Активными окислителями являются  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : реакции проводятся при слабом нагревании, выход хлоралканов превышает 90%. При действии смеси концентрированной азотной кислоты с безводным фтористым водородом на 2-иод- или 2-бромалканы выход 2-фторалканов превышает 70%.

По типу окислительного замещения происходят также реакции алкилгалогенидов с фторборатами нитрония и нитрозония в среде ацетонитрила, приводящие к замещенным ацетамидам [19—22]:



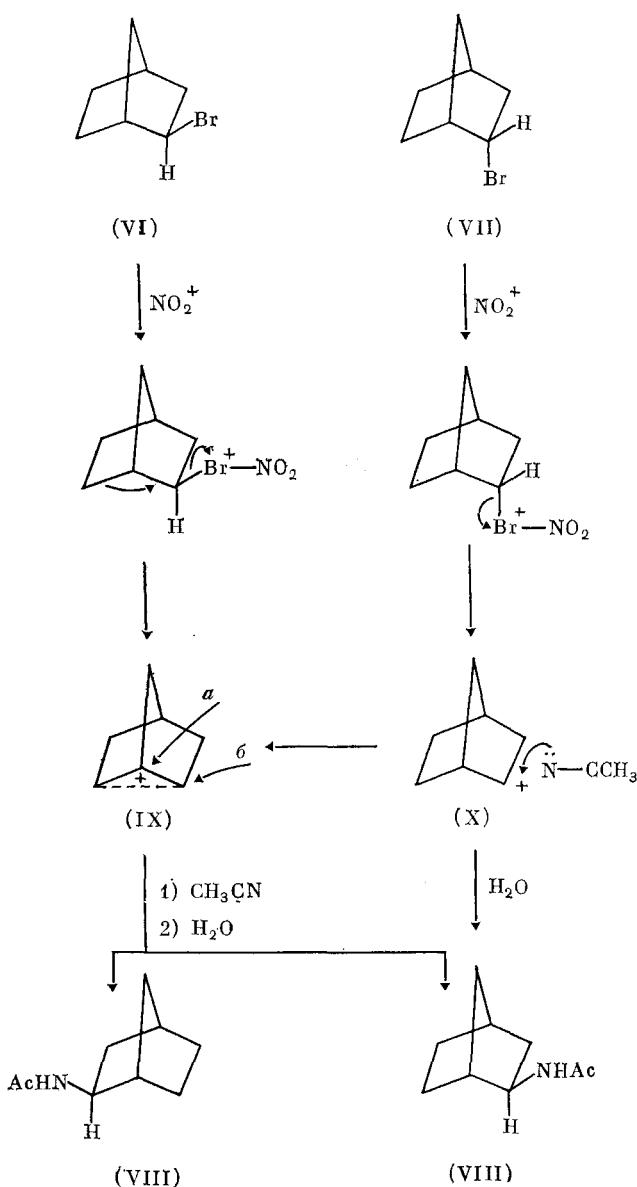
Реакционноспособность алкильных производных изменяется в ряду  $\text{RI} > \text{RBr} \gg \text{RCI} > \text{RF}$ . В общем случае легкость элиминирования X соответствует устойчивости карбениевых ионов: третичный > вторичный > первичный. Для производных адамантана относительная реакционноспособность  $\text{AdF} : \text{AdCl} : \text{AdBr} : \text{AdI}$  составляет 1 : 6,6 : 67 : 240 [21].

Окисление оптически активного экзо-2-норборнилбромида (VI) в этих условиях дает оптически неактивный N-(экзо-2-норборнил) ацетамид (VIII), а оптически активный эндо-изомер (VII) дает экзо-ацетамид (VIII), имеющий небольшую оптическую активность (1,2—1,6%) [19]:



Гетеролиз связи C—Br в экзо-2-норборнилбромиде (VI) под действием катиона нитрония сопровождается нуклеофильной атакой атома C(2) σ-электронами связи C(6)—C(1), в результате образуется симметричный неклассический мостиковый катион (IX). Захват этого катиона растворителем и гидролиз нитрилий-иона дает рацемический экзо-ацетамид (VIII). В случае эндо-изомера (VII) участие связи C(6)—C(1) в процессе гетеролиза исключено по геометрическим причинам. Образующийся 2-норборнил-катион (X) либо захватывается растворителем со стороны, противоположной уходящей группе, что приводит к оптически активному экзо-ацетамиду, либо, в гораздо большей степени, перегруппировывается в мостиковый ион (IX), дающий экзо-рацемат (VIII).

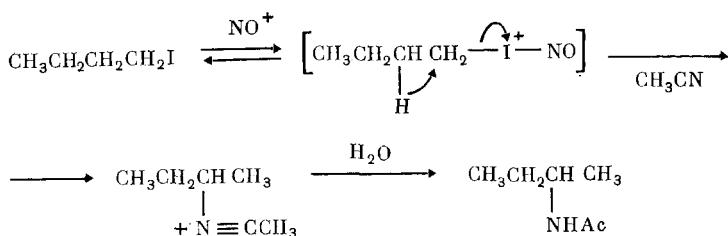
аналогичный результат был получен при сольволизе оптически активных экзо- и эндо-2-норборнилброзилатов [23]. В случае оптически актив-



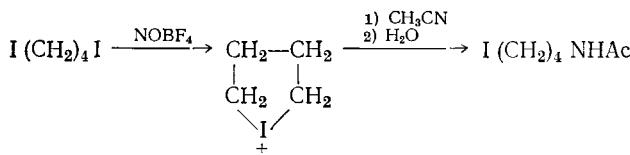
ного эндо-брозилата сохранялось 7—8% оптической активности, а в случае экзо-изомера получен только экзо-рацемат.

Замещение брома в оптически активном 2-бромоктане под действием фторбората нитрония в ацетонитриле протекает преимущественно с обращением конфигурации [19].

Нитрозоний фторборат несколько менее реакционноспособен в реакциях окислительного замещения, чем нитронийфторборат [22]. Третичные и вторичные алкилиодиды гладко реагируют с  $\text{NOBF}_4$  в среде  $\text{CH}_3\text{CN}$  при  $0^\circ\text{C}$  с образованием соответствующих амидов. Первичные иодиды реагируют медленнее и дают смесь 1-алкил и 2-алкиламидов:

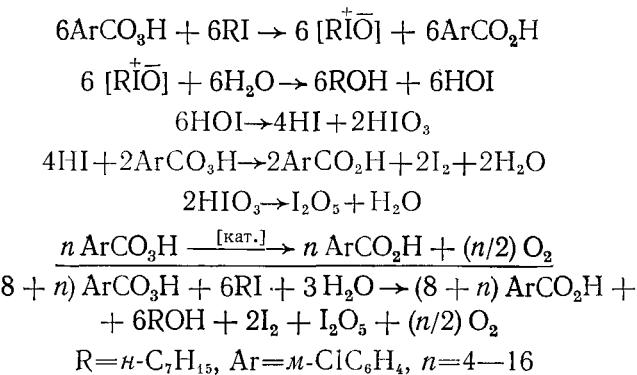


В случае 1,4-диидобутана перегруппировки не наблюдаются из-за участия иода в образовании пятичленного иодониевого интермедиата:



#### IV. РЕАКЦИИ АЛКИЛИОДИДОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ

Окислительное замещение иода в алкилиодидах при действии на них органических пероксикислот хорошо изучено [24—30]. Установлено [25], что для полного окисления одного моля *n*-гептилиодида в среде метиленхлорида требуется около двух молей *m*-хлорпероксибензойной кислоты. На начальной стадии этой реакции образуются  $\text{O}_2$ ,  $\text{I}_2$  и  $\text{I}_2\text{O}_5$ . Общая стехиометрия реакции описывается набором уравнений:



Замещение иодогруппы в промежуточном иодозосоединении  $\text{R}\overset{+}{\text{I}}\overset{-}{\text{O}}$  осуществляется в данном случае водой, которая присутствует в пероксикислоте как примесь. Тщательная осушка *m*-хлорпероксибензойной кислоты и растворителя приводит к уменьшению количества спирта (60%) и увеличению количества *n*-гептил-*m*-хлорбензоата (40%). Это соотношение близко к максимально возможному, поскольку 0,5 моля воды образуется при окислении 1 моля алкилиодида. При использовании насыщенного водой растворителя образуется исключительно спирт.

Реакционноспособность алкилиодидов по отношению к органическим пероксикислотам изменяется в ряду: третичный > вторичный > первичный. Характер продуктов, образующихся при окислении алкилиодидов, определяется типом субстрата и растворителем. При использовании ненуклеофильного растворителя ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) или растворителя с низкой нуклеофильной активностью ( $\text{TF}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OAc}$ ) первичные алкилиодиды дают соответствующие спирты и *m*-хлорбензоаты. Вторичные и третичные алкилиодиды наряду с продуктами замещения дают также

**Результаты реакций алкилиодидов  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Cl}$  с *m*-хлорпероксибензойной кислотой [25]**

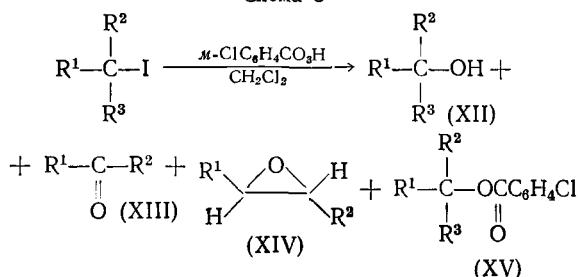
$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	Растворитель	$t^\circ \text{ C}$	Соотношение продуктов			
					(XII)	(XIII)	(XIV)	(XV)
<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_{13}$	H	H	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	27	90	0	0	10
<i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	27	48	23	20	9
<i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-80	55	18	23	4
<i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3$	H	$\text{C}_6\text{H}_6$	80	28	22	28	22
<i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3$	H	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OAc}$	0	65	7	26	2
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	27	85*	0	0	15*

\* Во всех экспериментах, за исключением реакции с *трет*-бутилиодидом, суммарный выход продуктов 80—100%, при полной конверсии исходного соединения; в случае *трет*-бутилиодида выход продуктов замещения — 60%, а остальные 40% составляют легкокипящие олефины и эпоксиды.

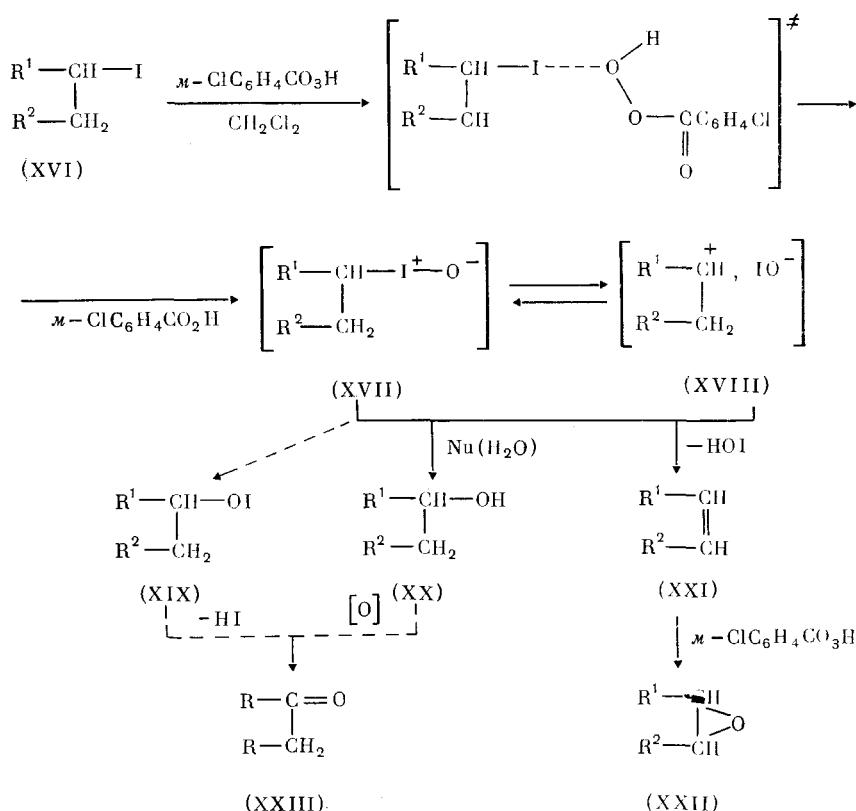
карбонильные соединения и элоксиды. Проведение реакций в широком интервале температур —80—80° С показывает, что реакция приводит к одним и тем же продуктам, от температуры зависит лишь их соотношение.

Зависимость состава продуктов от типа субстрата (по схеме 5) приведена в таблице.

Схема 5



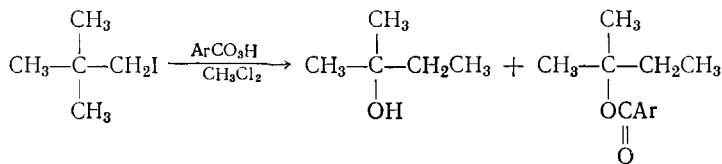
Образование наблюдаемых продуктов реакции авторы объясняют следующим образом:



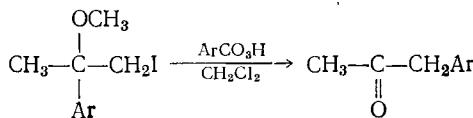
Алкилиодид (XVI) окисляется *m*-хлорпероксибензойной кислотой в иодозосоединение (XVII), которое может диссоциировать в ионную пару (XVIII). Через ионную пару (XVIII), вероятно, происходит перегруппировка иодозосоединения (XVII) в гипоиодит (XIX). Нуклеофильная атака на иодозосоединение или ионную пару ведет к образованию продуктов замещения (XX). Эlimинирование HOI из иодозосоединения (XVII) приводит к образованию олефина (XXI), который в условиях реакции окисляется до эпоксида (XXII). Кетон (XXIII) образуется в результате окисления спирта (XX), а также, вероятно, при эlimинировании HI из промежуточного алкилгипоиодита (XIX).

Карбкатионные перегруппировки при взаимодействии алкилиодидов с пероксикислотами наблюдаются лишь в том случае, когда замещение

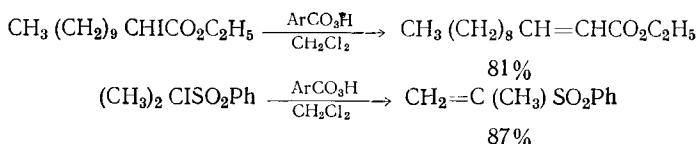
иода пространственно затруднено. Так, в случае неопентилиодида получены трет-амиловый спирт и соответствующий *m*-хлорбензоат:



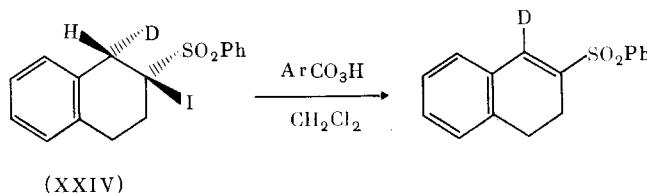
Аналогичную перегруппировку наблюдали [26] при взаимодействии 1-иод-2-метокси-2-арилпропанов с *m*-хлорпероксибензойной кислотой:



Эlimинирование HI может стать основным направлением реакции при наличии электроотрицательных заместителей у  $\alpha$ -углерода [27]. Например, окисление этил-2-иоддодеканата и 2-фенилсульфонил-2-иодпропана *m*-хлорпероксибензойной кислотой приводит к непредельным соединениям с высоким выходом:

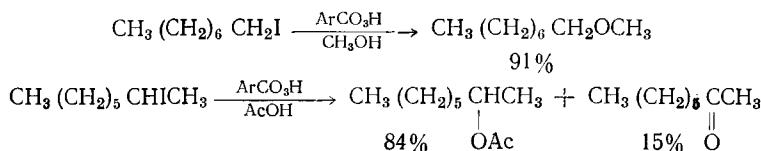


На примере бициклического иодида (XXIV) показано, что олефины образуются в результате *син*-элиминирования.

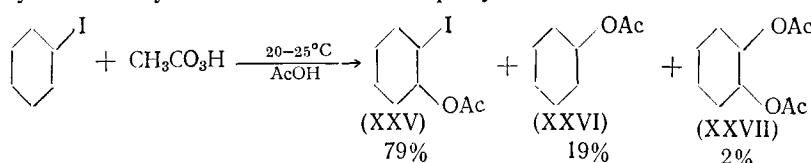


Авторы работы [28] отмечают количественное образование 1,2-эпоксициклогексана при окислении циклогексилиодида *m*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>H в метиленхлориде.

Окисление алкилиодидов в нуклеофильных растворителях (CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>COOH) дает в основном продукты участия растворителя [28—30]:

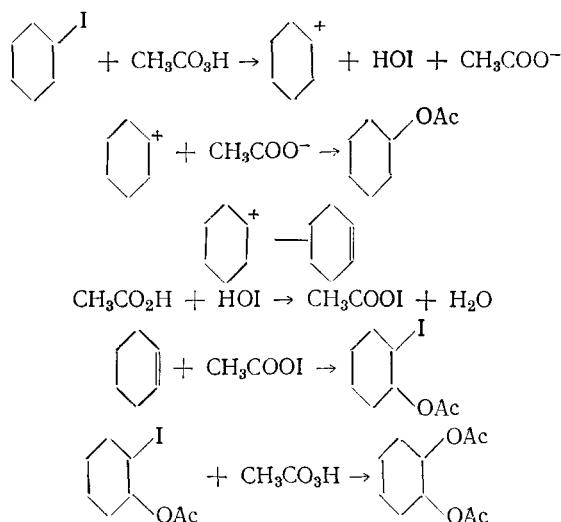


Окисление циклогексилиодида пероксикусусной кислотой в среде уксусной кислоты, в отличие от реакции с *m*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>H в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, дает вицинальный иодацетат (XXV), наряду с циклогексилацетатом (XXVI) и диацетатом (XXVII) [29]. При отношении реагент : субстрат, равном 0,7 получено следующее соотношение продуктов:

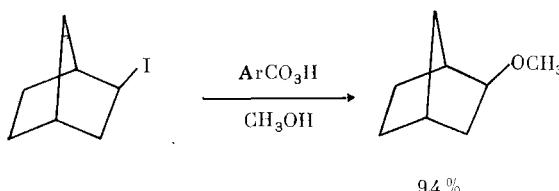


При увеличении отношения пероксикусусная кислота : циклогексилиодид количество иодацетата (XXV) уменьшается, а количество диаце-

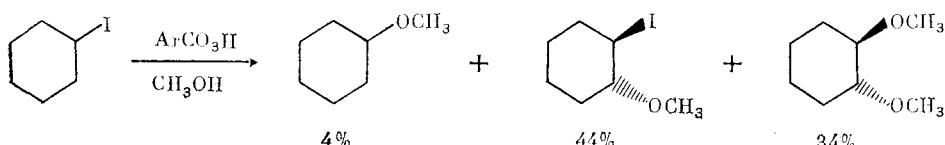
гата (XXVII) увеличивается. Авторами предложена следующая схема реакции:



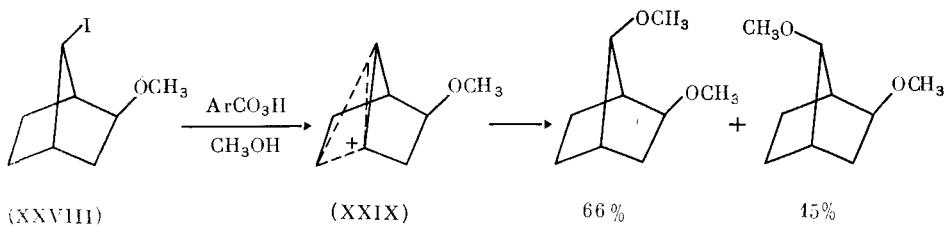
Детально изучена реакция алкилиодидов с *m*-хлорпероксибензойной кислотой в среде метанола [30], при этом в большинстве случаев соответствующие метиловые эфиры получены с высоким выходом:



При взаимодействии циклогексилиодида с двумя эквивалентами *m*-хлорпероксибензойной кислоты были выделены продукты, аналогичные полученным в реакции с пероксиуксусной кислотой в среде уксусной кислоты:

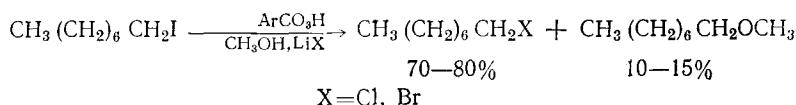


В данных условиях удалось заместить иод в таких высоконеинертных системах как 1- и 7-бицикло[2,2,1]гептилиодиды, однако, по сравнению с другими субстратами в этих случаях необходим 7—10-кратный избыток окислителя. Образование продукта с преимущественным сохранением конфигурации при окислительном замещении иода в 7-син-иодиде (XXVIII) объясняется тем, что промежуточной частицей является  $\sigma$ -декалокализованный 7-бицикло[2,2,1]гептил-катион (XXIX):



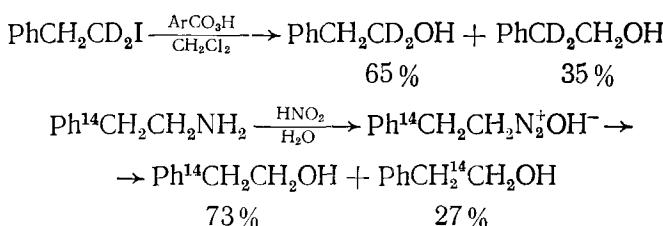
На примере реакции *n*-октилиодида с *m*-хлорпероксибензойной кислотой изучено влияние различных литиевых солей на характер продукта

тов окислительного замещения. Оказалось, что в присутствии 5-кратного избытка хлорида или бромида лития основными продуктами реакции становятся соответствующие хлориды и бромиды, однако добавки фторида и перхлората лития не приводят к образованию «продуктов участия»:

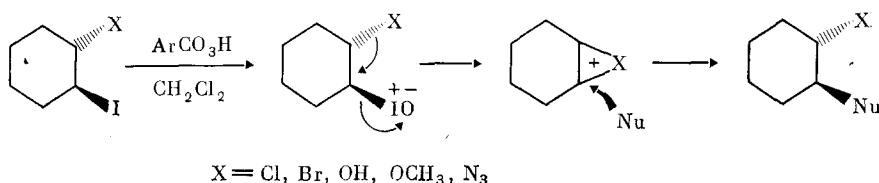


Стереохимия реакции окислительного замещения иода пероксикилотами была исследована на примере оптически активного 2-иодоктана [28, 30]. Замещение иода в (*S*) (+)-2-иодоктане в среде метиленхлорида дает смесь продуктов, содержащую (*R*) (—)-октан-2-ол (56%), соответствующий *m*-хлорбензоат (29%), октан-2-он (9%), а также следы октан-3-ола. Таким образом, хиральные продукты реакции образуются с полным обращением конфигурации, что свидетельствует об *S<sub>N</sub>* 2-механизме. Однако при проведении данной реакции в среде метанола [30] соответствующий 2-октилметиловый эфир образуется лишь с преимущественным обращением конфигурации (*c<sub>i</sub>/c<sub>r</sub>* = 2), что указывает на частичный гетеролиз промежуточного иодозосоединения при переходе к более полярному растворителю.

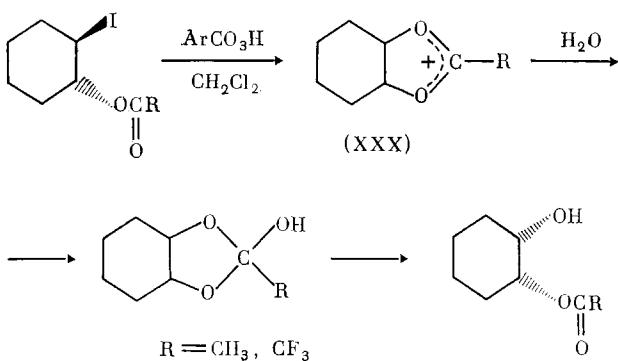
Иодогруппировка является прекрасной уходящей группой, сравнимой по способности замещаться с диазогруппой в алкилдиазониевых ионах. Хорошо известно, что сольволиз ариловых эфиров  $\beta$ -фенилэтанола в водных и спиртовых средах протекает без перегруппировки [31], при окислении же меченого дейтерием 1-иод-2-фенилэтана в среде метиленхлорида образуется 35% спирта с миграцией фенильной группы. Аналогично при дезаминировании меченого  $\beta$ -фенилэтиламина в водном растворе получают 27% спирта с перемещенной фенильной группой [32]:



Замещение иода в *транс-виц*-замещенных иодциклокексанах дает спирты и соответствующие *m*-хлорбензоаты с сохранением конфигурации также в результате участия соседней группы:



Образование *цикло*-гидроксиэфиров из ацетата или трифторацетата *транс*-2-иодциклогексанола, объясняется атакой воды на атом C(2) 2-алкил-1,3-диоксоланониевого иона (XXX).

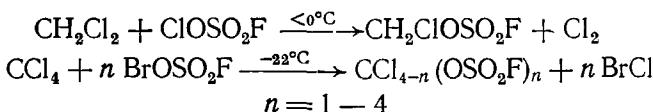


Аналогичные результаты были получены при окислении *транс*-виц-замещенных иодциклогексанов трифторацетатом иода (III) [33, 34]. Для *транс*-1-иод-2-бромциклогексана получен продукт с сохранением конфигурации, в случае 2-иодциклогексилтрифторацетата происходит обращение конфигурации.

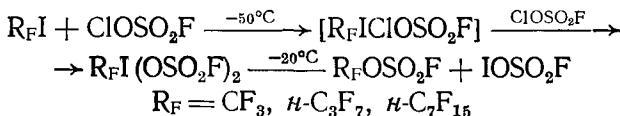
## V. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ С ГИПОГАЛОГЕНИТАМИ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ

Гипогалогениты сильных кислот (фторсульфоновой, трифторметансульфоновой, хлорной, азотной) синтезированы и исследованы сравнительно недавно [35]. Эти соединения — ярко выраженные электрофильтные реагенты. Они способны замещать атомы галогенов в полигалоген-алканах на остаток сильной кислоты.

Наиболее изученными из этого класса соединений являются гипогалогениты фторсульфоновой кислоты, обычно их называют фторсульфатами галогенов [35—48]. Фторсульфаты хлора и брома уже при температуре ниже 0° С легко взаимодействуют с такими, обычно инертными, растворителями, как  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$  [36—38]:



Из-за высокой реакционной способности фторсульфатов галогенов, а также малой устойчивости негалогенированных алкилфторсульфатов [38, 47] эти реагенты исследованы в реакциях с полифторалкилгалогенидами. Реакционная способность перфторалкилгалогенидов по отношению к фторсульфату хлора изменяется в ряду  $\text{R}_f\text{I} > \text{R}_f\text{Br} > \text{R}_f\text{Cl}$  [35, 39]. Так, уже при температуре  $-50 \div -40^\circ\text{C}$  перфторалкилиодиды превращаются в твердые соединения белого или кремового цвета, вероятно имеющие структуру  $\text{R}_f\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_2$ , которые с повышением температуры распадаются на перфторалкилфторсульфаты и фторсульфат иода [40]:

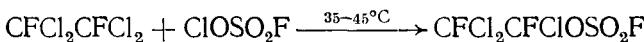


Перфторалкилбромиды реагируют с фторсульфатом хлора в более жестких условиях. Лишь при  $50 \div 60^\circ\text{C}$  удается заместить оба первичных атома брома в 1,2-дibромперфторэтане и 1,3-дibромперфторпропане [40]:



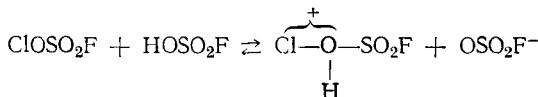
Вторичные атомы брома в этих условиях не затрагиваются. Еще труднее замещаются атомы хлора во фторхлоралканах. Реакция катализируется фторсульфоновой кислотой [41—43]. Так, фреон-112 ( $\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$ ) не реагирует с фторсульфатом хлора даже при длительном нагревании

(70—80° С), но при добавлении катализических количеств  $\text{FSO}_3\text{H}$  (5 мол. %) при комнатной температуре начинается экзотермическая реакция, которая при 35—45° С завершается за 5 ч [41]:

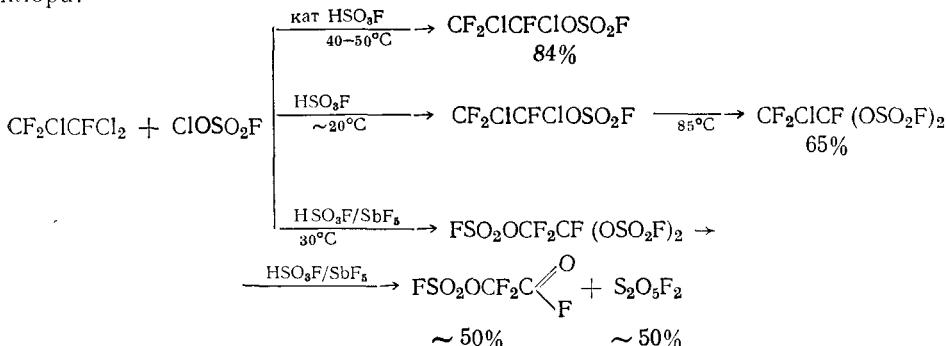


Подобным образом реагирует фреон-112 ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ), однако 1,2-дихлоргексафторпропан не реагирует даже при 100° С.

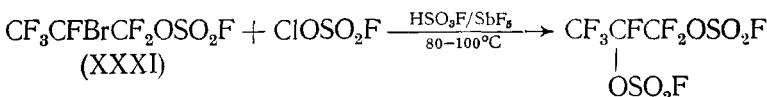
В присутствии катализических количеств  $\text{FSO}_3\text{H}$  фторсульфат хлора взаимодействует с фреоном-113 ( $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ ) при 40—50° С, однако для завершения реакции необходима выдержка в течение 8 ч. Катализическое действие фторсульфоновой кислоты, вероятно, заключается в протонировании молекулы  $\text{ClOSO}_2\text{F}$ , в результате чего частичный положительный заряд на атоме хлора увеличивается [36, 42]:



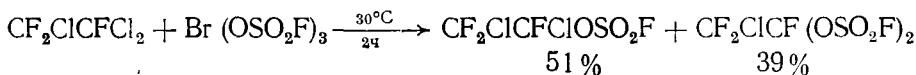
В среде фторсульфоновой кислоты при комнатной температуре фторсульфат хлора замещает во фреоне-113 один, а при 85° С и второй атом хлора; в суперкислой среде ( $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ ) замещаются все три атома хлора:



С помощью фторсульфата хлора в суперкислой среде удалось заместить вторичный атом брома в 2-бромгексафторпропилфторсульфате (XXXI):

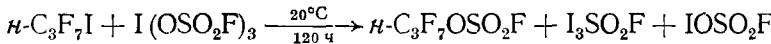


Но даже в этих условиях вторичный атом хлора и третичный атом брома в полифторалканах заместить не удается [43]. Реакционная способность фторсульфата хлора усиливается также при добавлении брома, что объяснялось образованием  $\text{BrOSO}_2\text{F}$  *in situ* [40]. Однако в более поздней работе [43] показано, что фторсульфат брома менее реакционноспособен, чем фторсульфат хлора; в частности, он реагирует с соединением (XXXI) в суперкислой среде даже при 120—130° С. Катализическое действие брома в реакциях замещения фторсульфатом хлора авторы работ [43, 44] объясняют образованием в качестве возможного промежуточного соединения  $\text{BrCl}(\text{OSO}_2\text{F})_2$ , молекула которого содержит трехвалентный атом брома. Эти же авторы показали, что еще большей реакционной способностью по сравнению с фторсульфатом хлора обладает *трикс*-фторсульфат брома, который легко взаимодействует с фреоном-113 [45]:

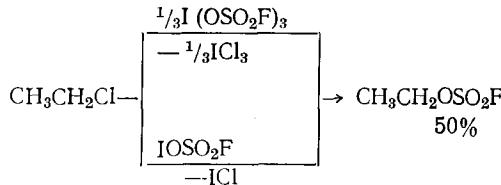


В суперкислой среде  $\text{Br}(\text{OSO}_2\text{F})_3$  замещает атом хлора в 2-трифторметил-2,3-дихлорпентафторпропане [44].

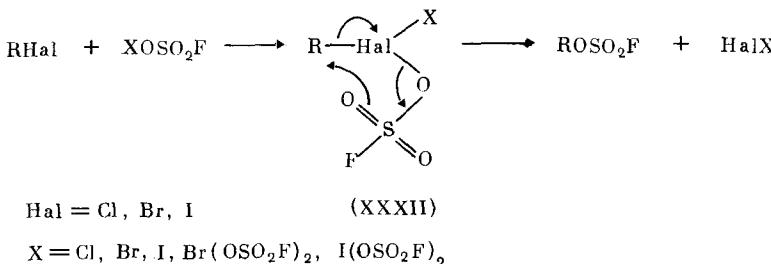
*трист*-Фторсульфат иода<sup>1</sup> и фторсульфат иода не замещают атомы хлора во фреонах в присутствии фторсульфоновой кислоты даже при длительном нагревании [46].  $\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_3$  способен лишь замещать иод на фторсульфатную группу в перфторалкилиодидах [46]:



Тем не менее *трист*-фторсульфат иода и фторсульфат иода легко взаимодействуют при комнатной температуре с хлористым этилом [46]:

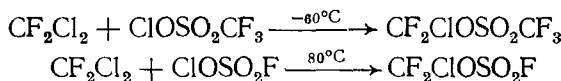


Относительно механизма взаимодействия фторсульфатов галогенов с алкилгалогенидами недавно было высказано предположение [48], что при замещении галогена на фторсульфатную группу вначале происходит окисление замещаемого галогена до трехвалентного, а образующийся при этом интермедиат (XXXII) разлагается по схеме:

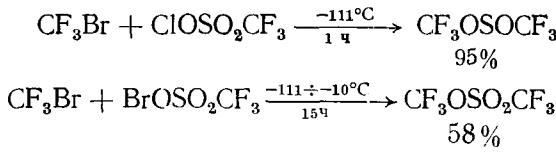


Предложенная схема вряд ли применима для замещения атомов хлора в алкилгалогенидах фторсульфатами брома и иода. В частности, маловероятно, чтобы в вышеприведенной реакции этилхлорида с  $\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_3$  или  $\text{IOSO}_2\text{F}$  электропозитивный иод окислял атом хлора в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  до трехвалентного состояния.

Трифторметансульфонаты хлора и брома также способны замещать атомы Cl и Br в перфторгалогеналканах на трифторметансульфонатную группу. В отличие от аналогичных фторсульфатов, трифторметансульфонаты хлора и брома неустойчивы при температуре  $>0^\circ\text{C}$ , и поэтому реакции с ними проводили при низких температурах (до  $-160^\circ\text{C}$ ) [49]. Если сравнить реакционную способность трифторметансульфонатов и фторсульфатов хлора и брома, то можно легко убедиться, что соответствующие трифторметансульфонаты являются существенно более энергичными реагентами. Так, например, реакция  $\text{ClOSO}_2\text{CF}_3$  с фреоном 12 протекает уже при температуре  $-60^\circ\text{C}$  [50, 51], тогда как в случае фторсульфата хлора необходимо нагревание до  $80^\circ\text{C}$  [41]:



Так же как и для фторсульфатов хлора и брома, реакционная способность  $\text{ClOSO}_2\text{CF}_3$  выше, чем  $\text{BrOSO}_2\text{CF}_3$ , что особенно хорошо просматривается на реакциях с перфторалкилбромидами [50]:



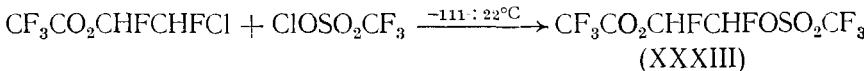
<sup>1</sup> *трист*-Фторсульфат брома и *трист*-фторсульфат иода рассматриваются в данной главе как соединения родственные гипогалогенитам фторсульфоновой кислоты.

По отношению к  $\text{ClOSO}_2\text{CF}_3$  реакционноспособность алкилхлоридов убывает в ряду:

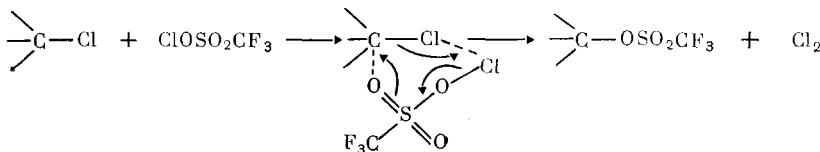


Трифторметан не реагирует с  $\text{ClOSO}_2\text{CF}_3$ , в течение 24 ч в интервале температур  $-111 \div -22^\circ\text{C}$ . Полученный ряд реакционноспособности объясняется уменьшением отрицательного заряда на атоме хлора при увеличении числа атомов фтора, что должно затруднять взаимодействие с электроположительным галогеном в  $\text{ClOSO}_2\text{CF}_3$ . В указанных условиях вторичные атомы брома в перфторалканах не замещаются, что объясняется авторами ростом стерических препятствий [50].

Исследована стереохимия замещения атома хлора в эритро- и трео-  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CHFCHFCl}$  [50]. Из каждого диастереомера получено по одному диастереомеру трифторметансульфоната (XXXIII):



Тщательное рассмотрение спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  полученных диастереомеров позволяло авторам сделать вывод о том, что замещение протекает с сохранением конфигурации. На основании полученных данных предложен синхронный циклический механизм типа  $S_{Ei}$  (схема 6).

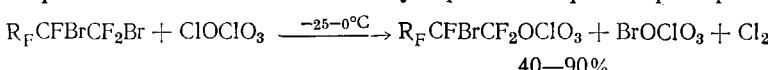


Гипохлорит хлорной кислоты (перхлорат хлора) и практически все ковалентные перхлораты — взрывчатые вещества, чувствительные к удару. Сам перхлорат хлора устойчив при комнатной температуре [52]. Перфторалкил- и перфторарилиодиды энергично взаимодействуют с перхлоратом хлора. При этом, как в большинстве уже описанных реакций алкилиодидов с окислителями, вначале образуются органические соединения трехвалентного иода (XXXIV), которые далее превращаются в соответствующие алкилперхлораты (XXXV) [53]:

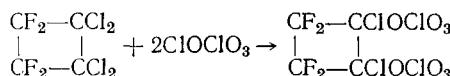


Интермедиаты (XXXIV) выделены и охарактеризованы в случае  $R_F = n\text{-C}_7\text{F}_{15}$ , изо- $\text{C}_3\text{F}_7$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ . Не всегда при нагревании интермедиатов (XXXIV) можно получить ковалентные перхлораты (XXXV). Так, в случае перфторфенильного и перфторизопропильного производных произошли взрывы.

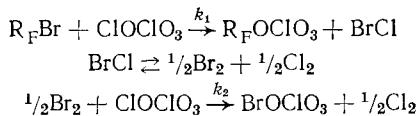
Перфторалкилбромиды так же легко взаимодействуют с перхлоратом хлора и дают ковалентные перхлораты с удовлетворительными выходами. При этом выделяются молекулярный хлор и перхлорат брома:



Первичные и вторичные перфторалкилхлориды не вступают в эту реакцию. В менее фторированных фторхлоруглеводородах могут замещаться и атомы хлора [53]:



Перхлорат брома образуется в реакциях  $\text{ClOClO}_3$  с перфторалкилбромидами, вероятно, за счет окисления промежуточно образующегося элементарного брома; из-за меньшей реакционной способности  $\text{BrOClO}_3$  накапливаются в продуктах реакции:

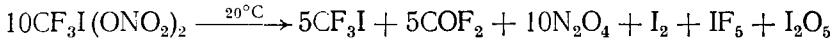


Отсутствие заметных количеств элементарного брома может свидетельствовать в пользу того, что  $Br_2$  окисляется легче, чем атом брома в перфторалкилбромиде, т. е. в приведенных схемах реакций  $k_2 > k_1$ . Учитывая то, что трифторметансульфонат хлора [51] и фторсульфат хлора [54] легко окисляют  $Br_2$  до соответствующих гипобромитов, можно предположить, что аналогичная картина имеет место при замещении этими реагентами атомов брома в малореакционноспособных перфторалкилбромидах.

Еще один представитель реагентов этого типа — нитрат хлора — устойчив при низких температурах ( $-40^\circ C$ ) и постепенно разлагается при  $20-25^\circ C$  [55]. Трифторметилиодид при низких температурах легко окисляется нитратом хлора, однако ковалентные алкилнитраты, в отличие от перхлоратов, не были выделены [56, 57]:

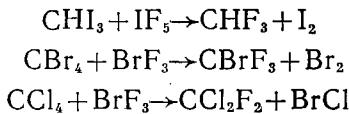


Трифторметилиододинитрат при комнатной температуре распадается по схеме [57]:



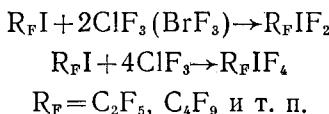
## VI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ С ФТОРИДАМИ ГАЛОГЕНОВ

Наиболее доступные фториды галогенов —  $IF_5$ ,  $BrF_3$ ,  $ClF$ ,  $ClF_3$  еще в 30—50-х гг. были опробованы в качестве фторирующих агентов в реакциях заместительного фторирования полигалогенуглеводородов, в основном, галогенметанов [58—61]:

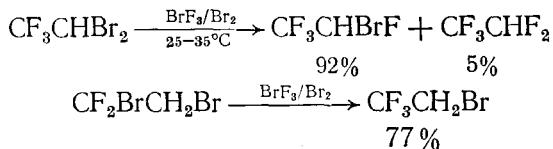


Уже тогда было замечено, что по мере замещения геминальных атомов галогена ( $I$ ,  $Br$ ,  $Cl$ ) на фтор дальнейшее фторирование затрудняется.

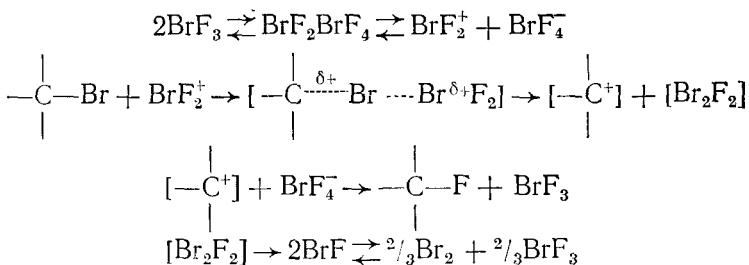
Трифторметилы брома и хлора эффективно замещают атомы иода на фтор в перфторалкилиодидах, при этом соответствующие перфторалканы образуются с высоким выходом [62]. Позже было показано, что при низких температурах взаимодействие  $ClF_3$  или  $BrF_3$  с перфторалкилиодидами приводит к образованию соответствующих производных трех- и пятивалентного иода [63]:



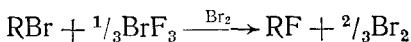
В целом, из ранних работ, обобщенных в обзорных статьях [59—61], был сделан вывод, что фториды галогенов являются малоизбирательными реагентами и их применение в органической химии будет ограничено реакциями с высокогалогенированными субстратами. Тем не менее, дальнейшие исследования показали, что такие высокореакционные соединения, как  $ClF$  и  $BrF_3$ , могут быть с успехом использованы для селективного замещения атомов брома и хлора на фтор в водородсодержащих галогеналканах [64—70]. Так, описано использование раствора трифторметила брома в броме для избирательного фторирования бромфторэтанов [64]:



Предложен возможный механизм реакции с учетом склонности  $\text{BrF}_3$  к самоионизации:

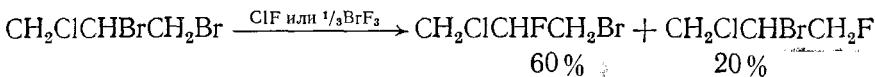


Образующийся по приведенной схеме  $\text{BrF}$  — соединение весьма неустойчивое и легко диспропорционирует на  $\text{Br}_2$  и  $\text{BrF}_3$  [58]. В итоге, на замещение одного атома брома в бромалкане расходуется 1/3 моля  $\text{BrF}_3$ :

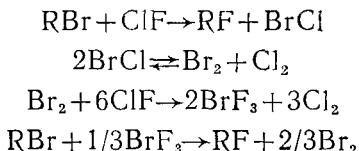


В недавно опубликованной серии работ показано, что  $\text{ClF}$  и  $\text{BrF}_3$  гладко замещают атомы брома на фтор в бромсодержащих алканах и сложных эфирах [66—70]. Процесс проводится при комнатной температуре путем постепенного прибавления чистого  $\text{BrF}_3$  к раствору бромпроизводного во фреоне (5—30% по объему) [69]. В случае монофторида хлора газообразный реагент пропускают через жидкий бромалкан или его раствор в инертном растворителе ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ ) при температуре  $-50 - 50^\circ\text{C}$  [66].

Фторирование монофторидом хлора и трифторидом брома дает практически одинаковые результаты как по выходу, так и по характеру продуктов реакции, например:



Учитывая то, что в результате реакций  $\text{ClF}$  с бромпроизводными образуется элементарный бром, который способен реагировать с  $\text{ClF}$ , образуя  $\text{BrF}_3$  [58], можно было предположить, что  $\text{ClF}$  лишь в первый момент реагирует с бромалканом, а в дальнейшем фторирование ведет  $\text{BrF}_3$ :

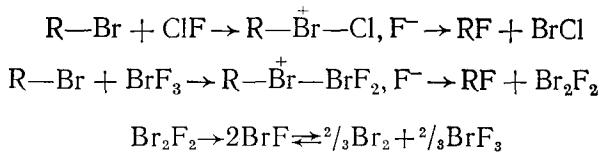


Однако специальными опытами показано, что монофторид хлора реагирует с водородсодержащими бромалканами, как правило, значительно быстрее, чем с бромом [69].

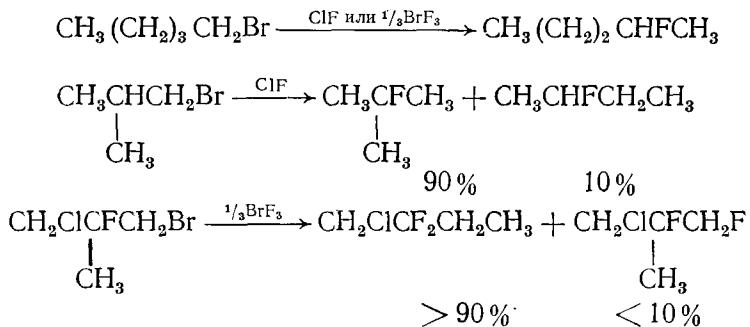
Как уже отмечалось ранее, в реакциях перхлората хлора с перфторалкилбромидами наблюдается противоположная картина соотношения скоростей реакций с органическим субстратом и элементарным бромом (см. гл. V). Такое различие связано, по-видимому, не с характером реагента-окислителя ( $\text{ClF}$  и  $\text{ClOClO}_3$ ), а тем, что электронная плотность на атоме брома перфторалкилбромида сильно понижена под действием мощного  $-I$ -эффекта перфторалкильной группы. По этой причине за-

мешение брома в перфторалкилбромиде протекает медленнее, чем окисление образующегося в результате реакции элементарного брома до  $\text{BrOClO}_3$ . В то же время использованные в реакциях с  $\text{ClF}$  органические бромиды, как правило, не имели столь сильных электроноакцепторных заместителей у реакционного центра [66, 69]. Поэтому при взаимодействии  $\text{ClF}$  с водородсодержащими алкилбромидами  $\text{Br}_2$  не вступает в конкурентную реакцию, и  $\text{BrF}_3$  не образуется в качестве промежуточного продукта [69]. Практически одинаковые результаты заместительного фторирования монофторидом хлора и трифторидом брома свидетельствуют об общности механизма фторирования этими реагентами.

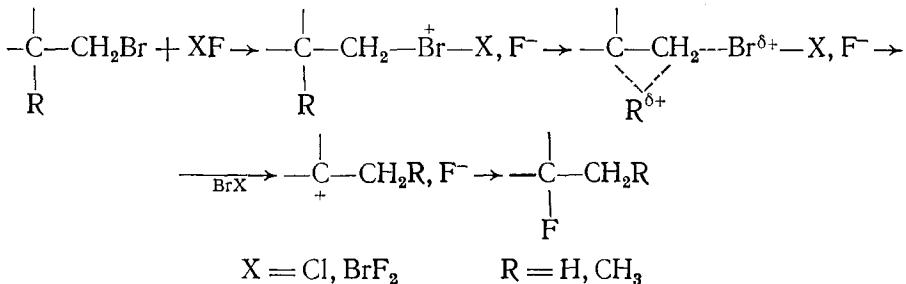
Взаимодействие алкилбромидов с монофторидом хлора и трифторидом брома, вероятно, протекает с образованием линейных бромониевых ионов на первой стадии реакции, а затем происходит замещение группы  $\text{Br}-\text{X}$  под действием аниона фтора или внутреннего нуклеофила.



Характерная особенность реакций окислительного замещения брома под действием  $\text{ClF}$  и  $\text{BrF}_3$  заключается в том, что из первичных алкилбромидов в неполярной среде почти исключительно образуются продукты перегруппировки [66, 68, 69]:

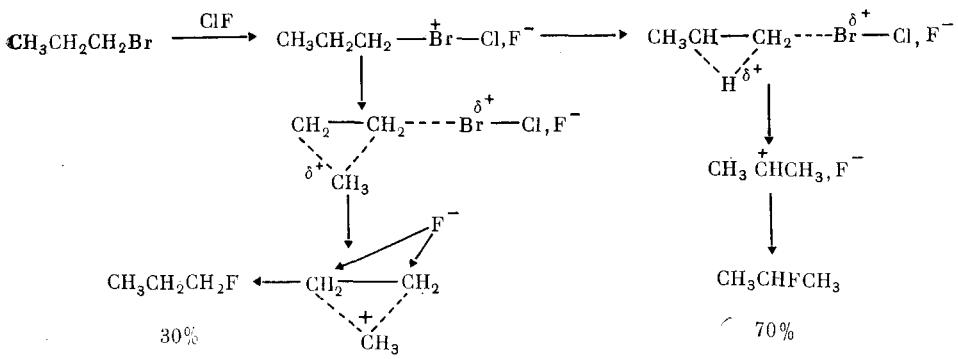


Вероятно,  $\text{Br}-\text{Cl}$  и  $\text{Br}-\text{BrF}_2$  являются настолько легко уходящими группами, что любая соседняя группа, в том числе метильная и атом водорода, способна участвовать в стабилизации образующегося карбкатиона:



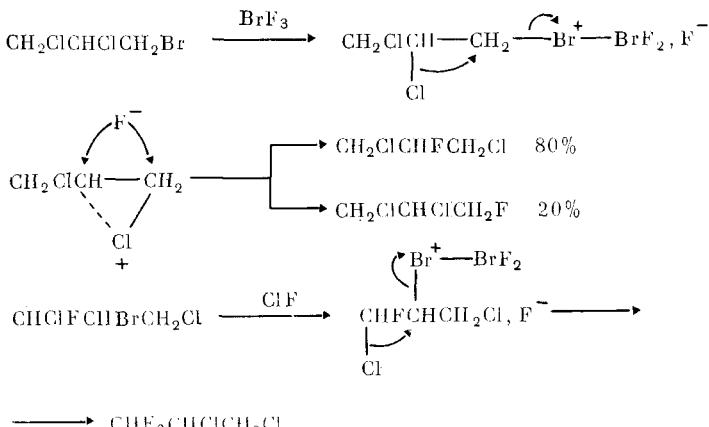
Так, при изучении реакций сольволиза было обнаружено, что степень участия соседней группы в стабилизации возникающего карбкатионного центра увеличивается при наличии нейтральных легко уходящих групп, не способных к образованию ионных пар [71].

В отличие от большинства реакций первичных алкилбромидов, взаимодействие 1-бромпропана с ClF приводит к образованию заметного количества первичного фторида, что можно объяснить участием метильной группы с образованием протонированного циклопропана:

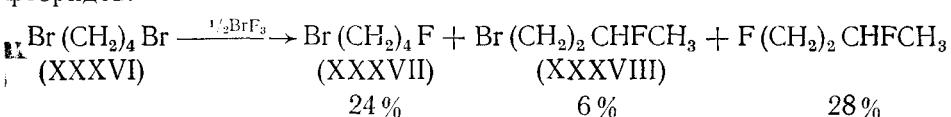


Через стадию пристонированного циклопропана проходит и реакция дезаминирования *n*-пропиламина азотистой кислотой [72].

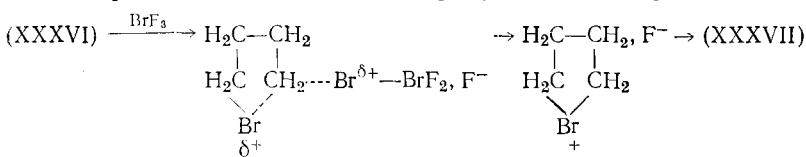
При наличии в молекуле субстрата вицинального галогена ( $\text{Br}$ ,  $\text{Cl}$ ) он выступает в качестве внутреннего нуклеофила:



Интересные результаты были получены при изучении взаимодействия 1,4-дibромбутана (XXXVI) с трифторидом брома [69]. Для полной конверсии исходного субстрата необходим 50% избыток реагента, при этом образуется смесь приблизительно равных количеств моно- и дифторидов:

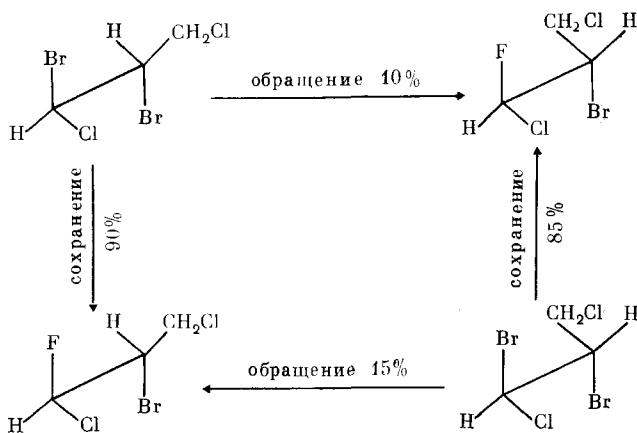


Преимущественное образование 1-бром-4-фторбутана (XXXVII) в отличие от реакций с первичными монобромпроизводными свидетельствует об участии брома в стабилизации образующегося карбкатиона:



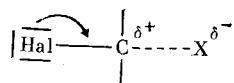
Атом фтора не способен к такой стабилизации, в результате замещение брома в 1-бром-4-фторбутане (XXXVII) происходит исключительно с гидридным перемещением. Наличие 1-бром-3-фторбутана (XXXVIII) в продуктах реакции лишний раз подтверждает, что Br—BrF<sub>2</sub> является прекрасной уходящей группой; степень участия соседней группы в реакциях окислительного замещения под действием фторидов галогенов контролируется скорее кинетическим фактором, чем термодинамическим, в отличие от сольволиза первичных галогенсодержащих тозилатов [73].

Замещение брома на фтор в *эритро*- и *трео*-1,2-дибром-1,3-дихлорпропанах монофторидом хлора происходит региоспецифично по концевому атому брома и преимущественно (85—90%) с сохранением конфигурации как результат участия вицинального атома брома [66]:



Фторирование *эритро*- и *трео*-1-бром-2-фтор-1,2-дихлорэтанов монофторидом хлора или трифторидом брома протекает нестереоспецифично [66, 69].

Недавно [68] методом конкурирующих реакций было изучено влияние геминальных и вицинальных атомов галогена на скорость окислительного замещения брома монофторидом хлора в неполярной среде. Показано, что вицинальные галогены сильно замедляют скорость фторирования ( $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3 \gg \text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{Cl} \gg \text{CH}_2\text{ClCHBrCH}_2\text{Cl}$ ). Геминальные атомы галогенов (Br, Cl) слабо влияют на скорость замещения. Так, галогенэтаны  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$  и  $\text{CH}_3\text{CHClBr}$  реагируют с монофторидом примерно с одинаковой скоростью, а накопление галогенов при замещаемом атоме брома лишь ненамного замедляет скорость окислительного замещения ( $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br} : \text{CH}_2\text{BrCHClBr} : \text{CH}_2\text{BrCCl}_2\text{Br} = 10 : 3 : 1$ ). Интересно сравнить полученные результаты с данными по влиянию геминальных и вицинальных атомов галогенов на скорость реакций сольволиза, протекающих через карбкатионные переходные состояния. По данным работы [74], вицинальный атом хлора в 1000 раз уменьшает скорость сольволиза по сравнению с атомом водорода. Геминальные галогены, напротив, увеличивают скорость реакции за счет стабилизации переходного состояния:



В частности, соотношение констант скоростей гидролиза бензилбромида, 1-бром-1-хлорметилбензола и 1-бром-1,1-дихлорметилбензола в 50%-ном водном ацетоне равно 1 : 6 : 70 [75]. При этом геминальный атом хлора за счет более сильного эффекта «back donation» больше увеличивает скорость реакции, чем атом брома ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CBr}_3^2 : \text{C}_6\text{H}_5\text{CClBr}_2 : \text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{Br} = 1,0 : 2,4 : 5,6$ ). Аналогичные результаты были получены и для гидролиза 2,2-дигалогенпропанов [76] ( $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3 : \text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_3 : \text{CH}_3\text{CClBrCH}_3 = 1 : 6 : 47$ ). Таким образом, вицинальные галогены существенно замедляют скорость как сольволиза, так и окислительного замещения. Геминальные галогены, увеличивая скорость сольволиза, слабо замедляют скорость окислительного замещения. Наблюданное различие, вероятно, связано с тем, что в реакциях заместительного фторирования геминальные галогены оказывают двойственное влияние на скорость реакции. Вследствие существенного индуктивного эффекта они

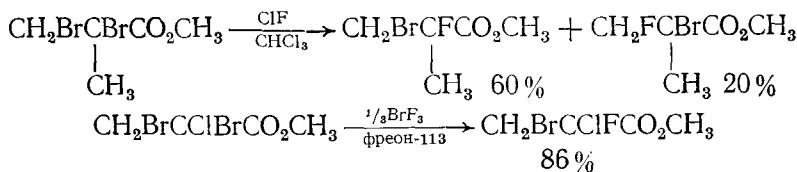
<sup>2</sup> Скорость гидролиза в расчете на 1 атом брома.

понижают электронную плотность на замещаемом атоме брома, в результате скорость реакции должна уменьшаться по мере накопления геминальных атомов галогена. Однако незначительное уменьшение скорости реакции по сравнению с влиянием вицинального галогена говорит о том, что геминальный галоген стабилизирует переходное состояние за счет уменьшения положительного заряда на  $\alpha$ -углеродном атоме:

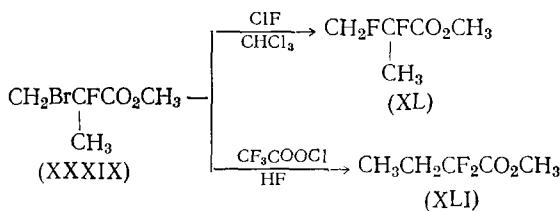


Все же дезактивирующее индукционное влияние оказывается сильнее, чем активирующее мезомерное.

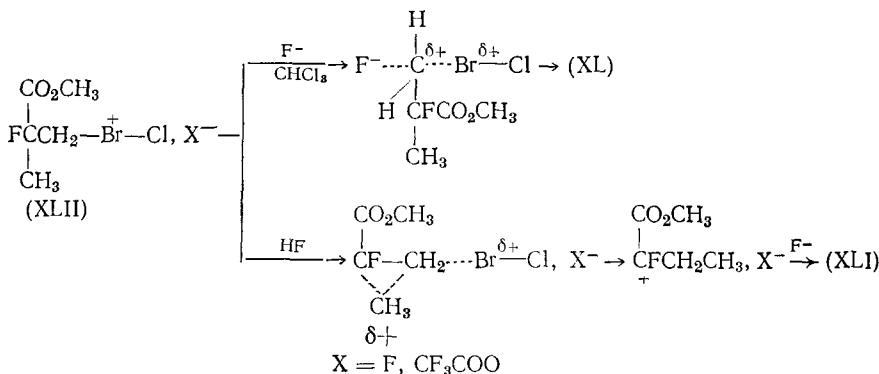
В качестве субстратов в реакциях заместительного фторирования монофторидом хлора или трифторидом брома могут быть использованы соединения, содержащие функциональную группу — сложные эфиры галогенированных карбоновых кислот [66, 69]:



Интересные данные получены при взаимодействии метил-3-бром-2-метил-2-фторпропаноата (XXXIX) с ClF в среде хлороформа [66] и при окислительном замещении эфира (XXXIX) системой трифторацетилгипохлорит — безводный HF (стехиометрический эквивалент ClF) [77]. В неполярной среде с высоким выходом получен вицинальный дифторид — метил-2,3-дифтор-2-метилпропаноат (XL), а в среде HF — метил-2,2-дифторбутират (XLI), образующийся в результате 1,2-миграции метильной группы:

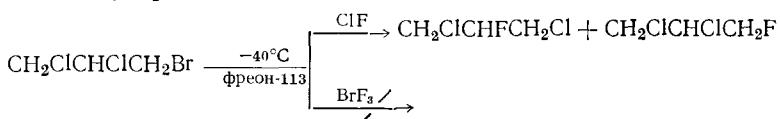


Полученный результат можно объяснить тем, что в неполярной среде в образующейся ионной паре (XLII) Br—Cl-группа замещается фторид-ионом, в то время как фтористый водород — высокополярный слабонуклеофильный растворитель способствует отщеплению Br—Cl с одновременной миграцией метильной группы:

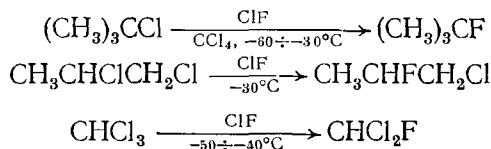


Монофторид хлора является более энергичным реагентом, чем  $\text{BrF}_3$ . Так, например, если  $\text{ClF}$  при температуре  $-40^\circ\text{C}$  легко замещает атом брома в 1-бром-2,3-дихлорпропане, то с  $\text{BrF}_3$ , в указанных условиях ре-

акция не идет [69]:

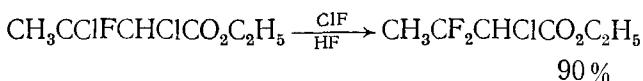


В результате реакций ClF и BrF<sub>3</sub> с органическими бромпроизводными имеющиеся в молекуле субстрата атомы хлора, как правило, не затрагиваются. Тем не менее, в зависимости от электронных свойств заместителей, находящихся в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях к замещаемому атому хлора, может происходить замещение последнего на фтор в неполярной среде или в среде безводного HF [67]. Для предсказания влияния заместителей на легкость замещения атомов хлора в алкилхлоридах, несомненно, можно воспользоваться результатами, полученными при изучении относительных скоростей реакций ClF с алкилбромидами [68]. Легче всего замещение атомов хлора протекает при наличии у реакционного центра электронодонорных заместителей. По этой причине взаимодействие *трет*-бутилхлорида и 1,2-дихлорпропана в среде инертного растворителя (фреон-113, CCl<sub>4</sub>) при температуре  $-30 \div -50^\circ\text{C}$  с эквимолярным количеством ClF дает соответствующие фториды. В случае 1,2,3-трихлорпропана и хлороформа для полного протекания реакции необходим избыток реагента:

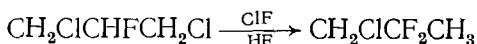


Низкие температуры способствуют протеканию реакций благодаря увеличению растворимости и соответственно концентрации монофторида хлора в субстрате.

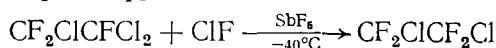
Синтетические возможности реакции заместительного фторирования хлорорганических соединений существенно увеличиваются при использовании в качестве растворителя безводного HF [67]. При этом фтористый водород не только играет роль высокополярного растворителя, но и усиливает реакционную способность ClF за счет образования комплекса Cl<sup>+</sup>—F—H—F<sup>-</sup> [78]. Удобными субстратами в этом случае являются эфиры хлорсодержащих карбоновых кислот, образующие гомогенные смеси с HF:



В случае хлоралканов реакцию проводят пропуская ClF через охлажденную перемешиваемую эмульсию соответствующего хлоралкана в безводном HF. В указанных условиях окислительное замещение первичного атома хлора в 2-фтор-1,3-дихлорпропане сопровождается 1,2-гидридным перемещением и образованием геминального дифторида:



Еще большее усиление фторирующей способности монофторида хлора наблюдается в результате применения каталитических количеств (1—5%) галогенидов сурьмы в неполярной среде [67]. При этом ClF приобретает настолько высокую реакционную способность, что при  $-40^\circ\text{C}$  замещает атомы хлора во фреоне-113:



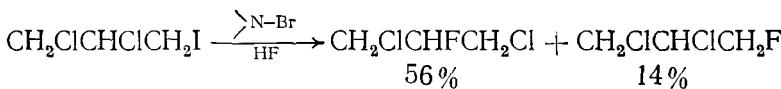
Пятифтористая сурьма в этих условиях не реагирует с фреоном 113. Вероятно, в присутствии галогенидов сурьмы фторирующим агентом является промежуточно образующийся гексафторантимонат фтордихло-

рония  $\text{Cl}_2\text{F}^+\text{SbF}_6^-$  — соединение, аналогичное описанным в литературе  $\text{Cl}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^-$  и  $\text{Cl}_2\text{F}^+\text{BF}_4^-$  [79].

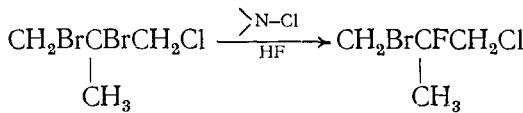
Фторирующая способность  $\text{BrF}_3$  также резко усиливается в присутствии галогенидов сурьмы. В качестве эффективных катализаторов фторирования алкилгалогенидов трифторидом брома можно использовать галогениды олова [80]. Очевидно, для этой цели пригодны и другие кислоты Льюиса, способные давать с  $\text{BrF}_3$  солеобразные соединения с катионом  $\text{BrF}_2^+$ . То, что окислительная способность у таких соединений значительно выше, чем у исходных фторидов галогенов, было показано на примере реакций  $\text{BrF}_2^+\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{ClF}_2^+\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BrF}_4^+\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{IF}_4^+\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{BrF}_4^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  с перфторароматическими соединениями [81, 82]. Реакции протекают по механизму одноэлектронного окисления перфторароматического ядра [82]. Есть все основания считать, что подобные соединения должны быть наиболее мощными реагентами заместительного фторирования малореакционноспособных алкилгалогенидов.

Алкилиодиды очень энергично реагируют с  $\text{ClF}$  и  $\text{BrF}_3$ , но они оказались неподходящими субстратами для фторирования этими реагентами — в результате реакций образуются сложные смеси продуктов, среди которых найдены алкилфториды и алкилхлориды или соответственно алкилбромиды.

При использовании в качестве реагента системы N-бромсукинimid — безводный HF (стехиометрический эквивалент  $\text{BrF}$ ) [65] можно с успехом осуществить окислительное замещение атома иода на фтор в первичных алкилгалогенидах, например в 1-иод-2,3-дихлорпропане:



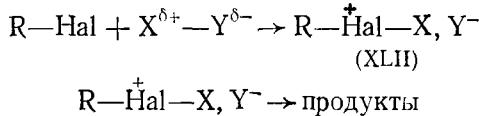
Под действием стехиометрических эквивалентов  $\text{ClF}$  (система N-хлорамин — HF) происходит окислительное замещение атомов брома в третичных и вторичных алкилбромидах [77].



В приведенных реакциях N-хлорамин (N-бромамин) выступает в качестве окислителя, а HF — в качестве высокополярного ионизирующего растворителя и источника анионов фтора.

## VII. МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Критическое рассмотрение оригинальных работ, посвященных реакциям алкилгалогенидов с реагентами-окислителями позволяет, на наш взгляд, предложить следующий общий механизм реакций:

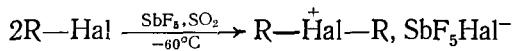


Первая, скорость-определяющая, стадия реакции заключается в электрофильной атаке реагента на неподеленные электронные пары атома галогена с образованием ионной пары (XLII). Дальнейшие превращения ионной пары могут протекать по нескольким конкурирующим направлениям: первое — замещение группы  $\text{Hal}-\text{X}$  под действием внутреннего или внешнего нуклеофила, второе — присоединение аниона  $\text{Y}^-$  с

образованием соединений трехвалентного галогена  $\text{R}-\text{Hal}\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{Y} \end{array}$ , третье — элиминирование с образованием олефина, четвертое — отщепление  $\text{Hal}-\text{X}$  с образованием карбкатиона. Преимущественное протекание одной из указанных реакций зависит как от самого замещаемого гало-

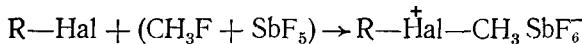
гена, так и от реагента-окислителя, структуры углеводородного радикала и условий проведения реакции.

Возможность образования линейного галогенониевого иона ( $R-Hal^+-X^-$ ) в качестве промежуточной частицы следует из того, что аналогичные по строению галогенониевые ионы хорошо известны [83—85]. Так, еще в середине 50-х гг. были получены диарилгалогенониевые соли общей формулы ( $Al^+-Hal^+-ArX^-$  ( $Hal=I, Br, Cl; X=BF_4^-$  и т. п.)) [83]. Авторы работы [85] спектроскопически зафиксировали образование диалкилгалогенониевых ионов при добавлении раствора пятифтористой сурьмы в  $SO_2$  к избытку соответствующего алкилгалогенида:

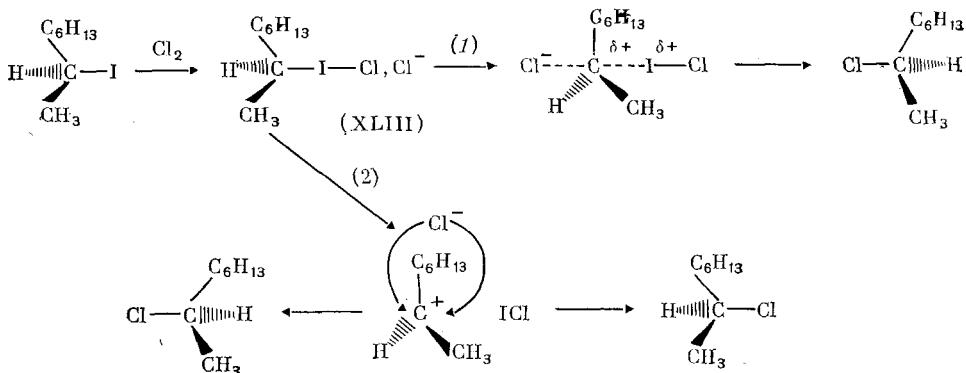


$Hal=I, Br, Cl, R=CH_3, C_2H_5, iso-C_3H_7$

Алкилметилгалогенониевые ионы образуются при действии комплекса пятифтористой сурьмы с метилфторидом на алкилгалогенид:

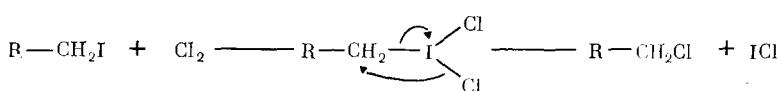


Рассмотренный общий механизм реакций алкилгалогенидов с реагентами-окислителями позволяет хорошо объяснить и большинство экспериментальных данных. Так, образование продуктов с преимущественным обращением конфигурации при взаимодействии оптически активного 2-иодоктана с  $Cl_2$ ,  $ICl$ ,  $Br_2$  в среде метиленхлорида, вероятно, проходит следующим образом:

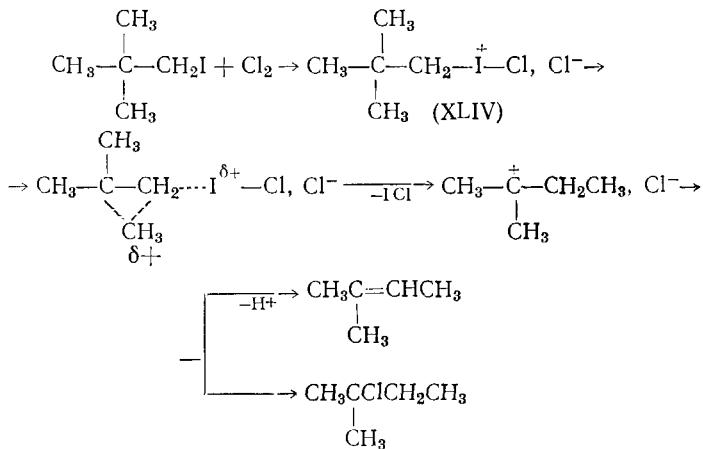


При взаимодействии 2-иодоктана с молекулярным хлором образуется ионная пара (XLIII), которая превращается в продукты реакции по двум конкурирующим направлениям. Основной путь (1) — замещение  $I^-Cl$  анионом хлора является обычным  $S_N2$ -процессом, протекающим с обращением конфигурации. Однако одновременно протекает и реакция элиминирования  $I^-Cl$  с образованием карбкатиона — путь (2), который и дает рацемический продукт. Увеличение выхода продукта с обращенной конфигурацией при увеличении нуклеофильности среды (добавки пиридина, метанола, диэтилового эфира) объясняется сольватацией галогенониевого иона, в результате атака с фронта становится все более затрудненной.

При взаимодействии хлора и брома с первичными алкилиодидами отсутствие перегруппированных продуктов показывает, что реакция проходит исключительно по  $S_N2$ -пути. С другой стороны, учитывая тот факт, что взаимодействие алкилиодидов с  $Cl_2$  при низкой температуре приводит к образованию алкилиод(III)дихлоридов, можно было предположить следующий альтернативный механизм:

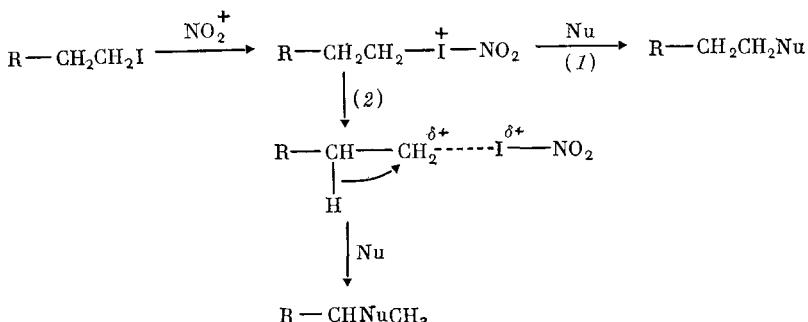


Образование неперегруппированных продуктов происходит за счет внутримолекулярного замещения. Однако реакция неопентилиодида с  $\text{Cl}_2$ , в результате которой образуется лишь третичный хлорид и продукты дальнейшего превращения триметилэтилена, показывает, что внутримолекулярное замещение в алкилиод(III)дихлориде маловероятно. Взаимодействие неопентилиодида с  $\text{Cl}_2$  согласуется со следующим механизмом:



Для образующегося галогенониевого иона (XLIV) наличие в  $\alpha$ -положении к реакционному центру объемистой трет-бутильной группы делает невозможной нуклеофильную атаку с тыла, поэтому в качестве внутреннего нуклеофила выступает метильная группа, т. е. отщепление  $\text{I}-\text{Cl}$  и миграция метильной группы происходят одновременно. Образовавшийся третичный карбкатион и дает продукты реакции. Аналогичная картина наблюдается и при сольволизе неопентильных производных [86], причем с помощью изотопных кинетических эффектов было показано, что миграция метильной группы происходит на стадии, определяющей скорость реакции, а последовательное превращение первичного карбкатиона в более устойчивый, третичный, не имеет места.

Реакции первичных алкилиодидов с азотной кислотой и другими азотсодержащими окислителями всегда сопровождаются гидридными перемещениями. Вероятно, это объясняется протеканием реакции по двум конкурирующим направлениям:



В зависимости от условий проведения реакции может преимущественно реализоваться одно из двух возможных направлений. Так, при реакции в слабополярном метиленхлориде иодопиевый ион является более устойчивым, чем образующийся в результате перегруппировки вторичный карбкатион, поэтому реакция практически полностью протекает по пути (1) (см. гл. III). В среде азотной кислоты, сильноонопицирующего низконуклеофильного растворителя, путь (2), приводящий к вторичному карбкатиону, начинает превалировать.

В свете предложенного нами механизма находят свое объяснение и общие закономерности реакций окислительного замещения. Поскольку

стадия образования галогенониевого иона — стадия, определяющая скорость, то чем легче окисляется свободная электронная пара атома галогена и чем больше на нем электронная плотность, тем выше должна быть скорость реакции. И действительно, реакционная способность алкилгалогенидов в реакциях с любыми реагентами-окислителями убывает

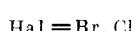
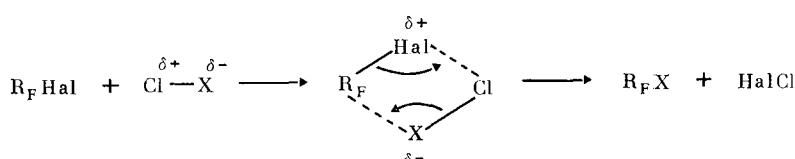
$\begin{array}{c} | & | & | \\ -\text{Cl} > -\text{CBr} > -\text{CCl} \end{array}$

Общий характер носит также зависимость

реакционной способности от структуры углеводородного радикала: третичный > вторичный > первичный. Для перфторалкилгалогенидов полученный ряд обращается: первичный > вторичный > третичный, поскольку перфторалкильные заместители понижают электронную плотность на атоме галогена.

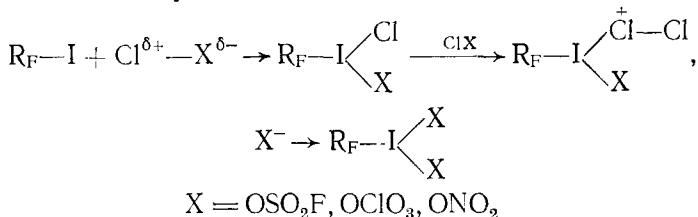
Характерная особенность рассматриваемых реакций состоит в том, что строение продуктов окислительного замещения алкилиодидов, с одной стороны, и алкилбромидов и алкилхлоридов, с другой стороны, существенно различаются. Так, в результате реакций первичных алкилиодидов с различными реагентами-окислителями ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{ICl}_3$ ,  $\text{RCO}_3\text{H}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) в неполярной среде образуются преимущественно неперегруппированные продукты, в отличие от реакций алкилбромидов с  $\text{ClF}$  и  $\text{BrF}_3$ . Вероятно, это связано с тем, что образующийся при окислении алкилиодидов иодониевый ион ( $\text{R}-\overset{+}{\text{I}}-\text{X}$ ) является достаточно стабильным, и лишь под действием нуклеофила происходит замещение. Следует отметить, что группа  $\text{I}-\text{X}$  является прекрасной уходящей группой, о чем свидетельствует существенное участие арила в реакции  $\beta$ -фенилэтилиодида с мета-хлорпероксибензойной кислотой, а также тот факт, что в реакциях окислительного замещения иода под действием  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ArCO}_3\text{H}$ ,  $\text{NO}_2\text{BF}_4^-$  в присутствии нуклеофугных анионов ( $\text{TsO}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  и др.) наряду с обычными продуктами были выделены и соответствующие ковалентные тозилаты, перхлораты, трифлаты и т. п. [87, 88]. Однако нами было обнаружено, что в среде фреона 113 пентафторид иода легко замещает атом иода в 1-иодгексане с образованием 2-фторгексана. Аналогичный результат был получен при взаимодействии 1-бромпентана с  $\text{ClF}$  и  $\text{BrF}_3$ . Поэтому, вероятно, решающее влияние на строение продуктов окислительного замещения оказывает природа окислителя и соответственно строение промежуточного катионного интермедиата.

Окислительное замещение атомов брома и хлора возможно лишь под действием таких энергичных реагентов как гипогалогениты сильных кислот и фториды галогенов. Вследствие высокой электроотрицательности брома и хлора, последним крайне невыгодно принимать на себя положительный заряд, поэтому образующийся при окислении алкилхлоридов и алкилбромидов галогенониевый ион ( $\text{R}-\overset{+}{\text{Hal}}-\text{X}$ ) является крайне неустойчивым. Группа  $\text{Hal}-\text{X}$  легко элиминирует, генерируя на атоме углерода значительный положительный заряд, этим и объясняется все многообразие перегруппировок, наблюдавшихся в реакциях с фторидами галогенов. Вероятно, в реакциях алкилбромидов и алкилхлоридов с гипогалогенитами сильных кислот следует ожидать аналогичных перегруппировок. Однако при замещении атомов хлора и брома в перфторалкилгалогенидах накопление существенного положительного заряда на атоме галогена или углерода при окислении маловероятно, поэтому механизм реакции, по-видимому, приобретает черты синхронного механизма, предложенного авторами работы [50].

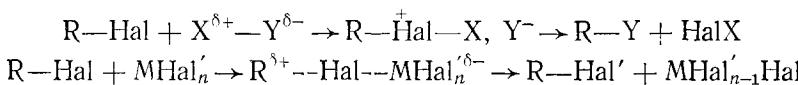


Следует отметить, что выбранные для доказательства этого механизма *эритро*- и *трео*-1,2-дифтор-2-хлорэтилтрифторацетаты мало подходят для этой цели, поскольку в молекуле имеется трифторацетатная группа, которая может выступать как внутренний нуклеофил (см. гл. III). Поэтому и сохранение конфигурации может происходить не вследствие циклического механизма, а за счет участия трифторацетатной группы.

Образование органических производных трехвалентного иода в реакциях перфторалкилиодидов с гипогалогенинами сильных кислот может быть описано следующей схемой:

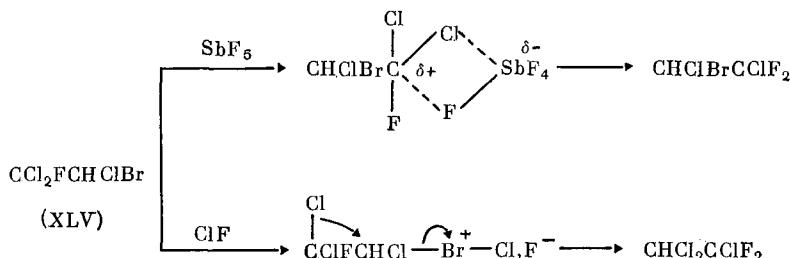


Интересно сопоставить реакции алкилгалогенидов с реагентами-окислителями и кислотами Льюиса, такими, как галогениды ртути, сурьмы, соли серебра и др. Действие этих реагентов сводится к превращению замещаемого галогена в более легко уходящую группу.



В классических реакциях сольволиза аналогичную роль выполняет протонный растворитель.

Однако если при взаимодействии алкилгалогенидов с кислотами Льюиса замещаемый атом галогена отщепляется в виде отрицательно заряженной частицы, то при действии реагентов-окислителей — в окисленной форме. Поэтому при взаимодействии с полигалогеналканами кислота Льюиса атакует тот атом галогена, элиминирование которого дает наиболее стабильный карбкатион, в то время как атака реагента-окислителя всегда направлена на более легко окисляющийся атом галогена. Так, при взаимодействии 1,2-дибром-2-хлорпропана с фторидом ртути образуется 1-бром-2,2-дифторпропан [89]. При фторировании 1-бром-2-фтор-1,2,2-трихлорэтана (XLV) по Свартсу на фтор замещаются лишь атомы хлора группы  $\text{CCl}_2\text{F}$  [90], тогда как при действии на соединение (XLV) монофторида хлора происходит замещение атома брома, сопровождающееся 1,2-миграцией атома хлора:



Еще одна особенность реакций окислительного замещения состоит в том, что атом галогена как правило замещается на более электроотрицательный атом или группу. Учитывая это, можно сказать, что в конечном итоге окисляется не только атом галогена, но и атом углерода у реакционного центра.

Недавно авторы работы [91] применили термин «галогенофильная реакция» по отношению к реакциям замещения галогенов под действием фторсульфатов хлора и брома. По нашему мнению, этот термин не приемлем к обсуждаемым реакциям, так как под галогенофильными реакциями обычно понимают такие, в которых атом галогена в органи-

ческом субстрате подвергается атаке нуклеофилом, а интермедиатом является карбанион [92]. В реакциях окислительного замещения атом галогена атакуется электрофильной частицей, после чего происходит нуклеофильное замещение окисленного галогена.

Таким образом, обсуждаемые реакции относятся к реакциям нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Основная роль реагента-окислителя состоит в превращении замещаемого галогена в легко уходящую группу.

\* \* \*

\*

За время подготовки рукописи к печати опубликована работа [93], в которой авторы дали количественную оценку окислительной способности ряда галогенфторсульфатов, а также пероксисульфурилдифторида  $[(\text{FSO}_2\text{O})_2]$  и показали, что реакционная способность этих соединений, в целом, изменяется симбатно с их окислительной способностью. Показано также, что увеличение реакционной способности этих соединений в смеси с  $\text{HSO}_3\text{F}$  и  $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$  согласуется с возрастанием силы окислителей в сильнокислых средах [93, 94]. Полученные в работе [93] результаты и предложенные схемы реакций представляют несомненный интерес для понимания механизма окислительного замещения галогенов в алкилгалогенидах. Тем не менее, нельзя согласиться с трактовкой этих реакций как окислительного электрофильного замещения при атоме углерода, так как при электрофильном замещении у  $sp^3$ -атома углерода атака электрофила направлена на углерод, с которым входящий электрофил далее образует  $\sigma$ -связь. Учитывая это, более удачным можно было бы считать термин «электрофильное замещение при атоме галогена», предложенный в работе [50] (см. схему 6). Но и такое определение вряд ли можно считать приемлемым для органических реакций, где в первую очередь рассматривается углеродсодержащий фрагмент субстрата. Кроме того, в таком случае, многочисленные реакции нуклеофильного замещения, протекающие при электрофильном катализе кислотами Бренстеда или Льюиса, пришлось бы отнести к электрофильному замещению при гетероатоме.

По мнению авторов работ [93, 95] замещение нитрозогруппы в  $\text{CF}_3\text{NO}$  фторсульфатом хлора происходит аналогично замещению галогенов. Не исключено, что гетеролитическое замещение атомов водорода связи С—Н под действием окислителей [45, 46, 97] также можно интерпретировать как окислительное нуклеофильное замещение. Но эти реакции немногочисленны и не имеют такого значения, как замещение галогенов.

Завершая эту статью, мы хотим отметить, что реакции окислительного замещения галогенов в алкилгалогенидах, казавшиеся вначале необычными химикам, работавшим с различными реагентами-окислителями и субстратами, нашли свое объяснение в рамках классических представлений теоретической органической химии, и определены как новый тип нуклеофильного замещения при  $sp^3$ -атоме углерода. Многие реакции этого типа можно рассматривать как еще один метод генерирования различных катионидных частиц в полярных, и что особенно важно, в неполярных средах. По-видимому, интересные результаты могут быть получены при использовании в качестве реагентов таких соединений, как  $\text{PtF}_6^-$ ,  $\text{O}_2^+\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{XeF}^+\text{SbF}_6^-$  и других «сверхокислителей», обладающих чрезвычайно высоким сродством к электрону. Можно ожидать, что дальнейшие исследования позволят расширить синтетические возможности этих интересных реакций, а также глубже понять их механизм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Goenter A.//Ann. 1861. B. 123. S. 124.
2. Friedel C.//Ibid. 1865. B. 135. S. 206.
3. Thiele J., Peter W.//Ber. 1905. B. 38. S. 2842.
4. Dence J. B., Roberts J. D.//J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 1251.
5. Banks D. F.//Chem. Rev. 1966. V. 66. P. 243.

6. Keefer R. M., Andrews L. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 543.
7. Keefer R. M., Andrews L. J.//Ibid. 1954. V. 76. P. 253.
8. Corey E. J., Wichter W. J.//Ibid. 1954. V. 76. P. 6040.
9. Beringer F. M., Schultz H. S.//Ibid. 1955. V. 77. P. 5533.
10. Schmid G. H., Gordon J. W.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 4010.
11. Амриев Р. А., Величко Ф. К., Байтүз О. П., Рило Р. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2732.
12. Светлаков Н. В., Мойсак И. Е., Варфоломеев А. А.//Журн. орган. химии. 1968. Т. 4. С. 213.
13. Светлаков Н. В., Мойсак И. Е., Михеев В. В. и др.//Там же. 1968. Т. 4. С. 1893.
14. Светлаков Н. В., Мойсак И. Е., Михеев В. В.//Там же. 1968. Т. 4. С. 2096.
15. Светлаков Н. В., Мойсак И. Е., Шафиуллин Н. К.//Там же. 1971. Т. 7. С. 1097.
16. Светлаков Н. В., Мойсак И. Е., Аверко-Антонович И. Г.//Там же. 1969. Т. 5. С. 985.
17. Светлаков Н. В., Мойсак И. Е., Варфоломеев А. А., Михеев В. В.//Там же. 1969. Т. 5. С. 2103.
18. Светлаков Н. В., Мойсак И. Е., Аверко-Антонович И. Г.//Там же. 1969. Т. 5. С. 2105.
19. Bach R. D., Holubka J. W., Taaffee T. H.//J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 35.
20. Bach R. D., Holubka J. W., Badger R. C., Rajan S. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 4416.
21. Bach R. D., Holubka J. W., Taaffee T. H.//J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 1739.
22. Bach R. D., Taaffee T. H., Rajan S. J.//Ibid. 1980. V. 45. P. 165.
23. Winstein S., Trifan D.//J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 1147.
24. Ogata Y., Aoki K.//J. Org. Chem. 1969. V. 34. P. 3974.
25. Macdonald T. L., Narasimhan N., Burka T. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 7760.
26. Gitterio A., Gandolfi M.//Tetrahedron Lett. 1985. P. 1665.
27. Reich H. J., Peake S. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 4888.
28. Cambie R. C., Chambers D., Lindsay B. G., Puttledge P. S.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1980. P. 822.
29. Ogata Y., Aoki K.//J. Org. Chem. 1969. V. 34. P. 3978.
30. Davidson R. J., Kropp P. J.//Ibid. 1982. V. 47. P. 1904.
31. Темникова Т. Т., Семенова С. Н.//Молекулярные перегруппировки в органической химии. Л.: Химия, 1983. С. 205.
32. Roberts J. D., Regan C. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 2069.
33. Cech F., Linkesder M., Zbiral E.//Monatsh. Chem. 1976. V. 107. P. 1429.
34. Buddrus J.//Angew. Chem. Int. Ed. 1973. V. 12. P. 163.
35. Schack C. J., Christe K. O.//Israel J. Chem. 1978. V. 17. P. 20.
36. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кротович И. Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 806.
37. Des Marteau D. D.//Inorg. Chem. 1968. V. 7. P. 434.
38. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Кротович И. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 2374.
39. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кузнецова Л. Д., Кротович И. Н.//Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 1258.
40. Schack C. J., Christe K. O.//J. Fluor. Chem. 1980. V. 16. P. 63.
41. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Кузнецова Л. Д.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 1892.
42. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И. и др.//Там же. 1976. С. 2422.
43. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И. и др.//Там же. 1985. С. 1635.
44. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Татаринов А. С.//Там же. 1984. С. 1916.
45. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И. и др.//Там же. 1985. С. 659.
46. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Татаринов А. С.//Там же. 1983. С. 1876.
47. Olah G. A., Nishimura J., Mo J. K.//Synthesis. 1973. P. 661.
48. Фокин А. В., Рапкин А. И., Татаринов А. С. и др.//Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии: фторорганических соединений. М., 1986. С. 49.
49. Katsahara Y., Des Marteau D. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 1039.
50. Katsahara Y., Des Marteau D. D.//Ibid. 1980. V. 102. P. 2681.
51. Katsahara Y., Des Marteau D. D.//Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 607.
52. Schack C. J., Pilipovich D., Hon J. F.//Ibid. 1973. V. 12. P. 897.
53. Schack C. J., Pilipovich D., Christe K. O.//Ibid. 1975. V. 14. P. 145.
54. Schack C. J., Wilson R. D. Пат. 3780165 СПА//С. А. 1974. V. 80, 85314.
55. Schack C. J.//Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 1938.
56. Christe K. O., Schack C. J., Wilson R. D.//Ibid. 1975. V. 14. P. 2811.
57. Naumann D., Heinson H. H., Zehmann E.//J. Fluor. Chem. 1976. V. 8. P. 243.
58. Николаев Н. С., Суховерхов В. Ф., Шишков Ю. Д., Аленикова И. В.//Химия галоидных соединений фтора. М.: Наука, 1968. 348 с.
59. Meinert H.//Z. Chem. 1967. B. 7. S. 41.
60. Масгрейв У.//Успехи химии фтора. М.: Химия, 1964. Т. 1—2. С. 41.
61. Methoden der Organischen Chemie Stuttgart: Houben-Weyl. 1962. B. 5. S. 72.
62. Haszeldine R. W.//J. Chem. Soc. 1953. P. 3761.
63. Rondestvedt C. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 3054.
64. Davis R. A., Larsen E. R.//J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 3478.
65. Богуславская Л. С.//Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 2024.
66. Богуславская Л. С., Чувакин Н. Н., Пантелеева И. Ю., Терновской Л. А.//Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 938.

67. Чуваткин Н. Н., Пантелейева И. Ю., Богуславская Л. С.///Там же. 1982. Т. 18. С. 946.
68. Морозова Т. В., Чуваткин Н. Н., Пантелейева И. Ю., Богуславская Л. С.///Там же. 1984. Т. 20. С. 1379.
69. Чуваткин Н. Н., Карташов А. В., Морозова Т. В., Богуславская Л. С.///Там же. 1987. Т. 23. С. 262.
70. Богуславская Л. С., Чуваткин Н. Н., Морозова Т. В. и др.///Там же. 1987. Т. 23. С. 269.
71. Ланселот Ч., Крам Д., Шлейер П.///Карбониевые ионы. М.: Мир, 1976. С. 465.
72. Collins C. J.///Chem. Rev. 1969. P. 543.
73. Peterson P. E., Coffey J. F.///Tetrahedron Lett. 1974. P. 4141.
74. Winstein S., Crunwald E.///J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 828.
75. Hine G., Lee D. E.///Ibid. 1951. V. 73. P. 2223.
76. Qneen A., Robertson R. E.///Ibid. 1966. V. 88. P. 1363.
77. Чуваткин Н. Н., Морозова Т. В., Богуславская Л. С.///Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 1107.
78. Novick S. E., Janda K. C., Klempever W.///J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 5115.
79. Christe K. O., Sawodny W.///Inorg. Chem. 1969. V. 8. P. 212.
80. Чуваткин Н. Н., Карташов А. В., Морозова Т. В., Богуславская Л. С.///Тез. докл. В Всесоюз. конф. по химии фотогорганических соединений. М., 1986. С. 92.
81. Bardin V. V., Furin G. G., Yacobson G. G.///J. Fluor. Chem. 1982. V. 23. P. 67.
82. Бардин В. В., Фурин Г. Г., Якобсон Г. Г.///Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 999.
83. Несмиянов А. Н., Толстая Т. П., Исаева Л. С.///Докл. АН СССР. 1955. Т. 104. С. 872.
84. Olah G. A., Sakakibara K., Asensio G.///J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 463.
85. Olah G. A., Demember S. R.///J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 2115.
86. Ando T., Yamataka H., Kuramoto J.///Tetrahedron Lett. 1976. P. 1879.
87. Зефиров Н. С., Жданкин В. В., Сорокин В. Д. и др.///Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 2608.
88. Zefirov N. S., Kozmin A. S.///Acc. Chem. Res. 1985. V. 18. P. 154.
89. Шеппард У., Шарто К.///Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972. С. 74.
90. Chapman J., McCinty R. L. Пат. 2921099 США//С. А. 1960. В. 54. 9767.
91. Фокин А. В., Семин Т. К., Раевский А. М. и др.///Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. Т. 244.
92. Zefirov N. S., Makhonkov D. I.///Chem. Rev. 1982. V. 82. P. 615.
93. Фокин А. В., Рапкин А. И., Татаринов А. С. и др.///Изв. АН СССР. 1986. С. 2734.
94. Арапов О. В., Руденко А. П., Зарубин М. Я.///Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 168.
95. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И. и др.///Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 832.
96. Фокин А. В., Рапкин А. И., Матвеенко В. Н. и др.///Там же. 1984. С. 252.
97. Общая органическая химия/Под ред. Бартона Д. и др. М.: Химия, 1981. С. 635.