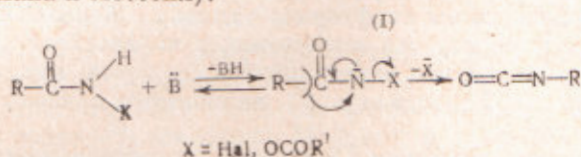


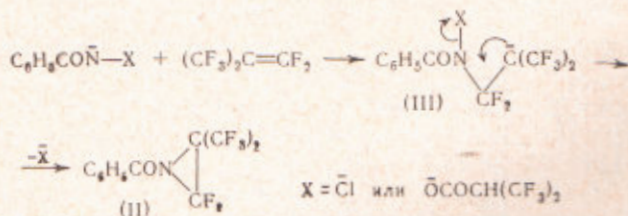
Ю. В. ЗЕЙФМАН, С. О. КОШТОЯН, академик И. Л. КНУНЯНЦ

НОВАЯ РЕАКЦИЯ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЙ С = С-СВЯЗИ. ФИКСАЦИЯ
АМИДНОГО АНИОНА, ПРОМЕЖУТОЧНО ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ
В РЕАКЦИЯХ ГОФМАНА И ЛОССЕНЯ

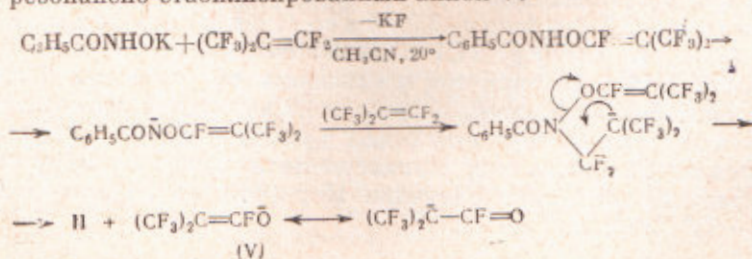
Как известно (1), при действии различных оснований на *N*-галогид- или *N*-ацилоксиамиды карбоновых кислот образуются мезомерные анионы амидов (I). Такие анионы способны метилироваться диазометаном (2) (по атому N или O), «иминировать» треххлористый фосфор (3) и серу (4). В отсутствие реагента анионы I необратимо распадаются с отщеплением группы X и перемещением остатка R от углерода к азоту. При этом образуются изоцианаты или продукты их дальнейших превращений (4) (реакции Гофмана и Лоссеня).



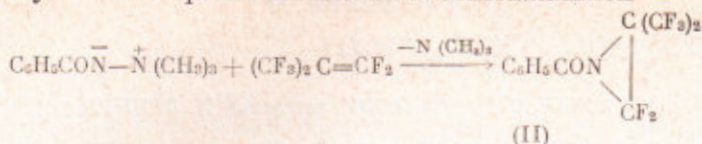
Нами найдено, что анион типа I, генерированный из *N*-замещенных производных бензамида действием пиридина или KF в среде диполярных апротонных растворителей, реагирует с перфторизобутиленом, давая при этом 1-бензоил-2,2-дифтор-3,3-бис-(трифторметил)-азиридин (II). Образование азиридина II происходит, вероятно, в результате присоединения аниона амида по кратной связи перфторизобутилена; получающийся таким образом карбанион III стабилизируется замыканием в трехчленный цикл путем внутримолекулярного нуклеофильного замещения группы X карбанионным центром.



По аналогичной схеме осуществляется взаимодействие перфторизобутилена с калиевой солью бензгидроксамовой кислоты. В этом случае первоначально за счет замещения винильного атома фтора в перфторизобутилене образуется *O*-перфторизобутиленилбензгидроксамовая кислота (IV), анион которой присоединяется ко второй молекуле перфторизобутилена с последующей циклизацией в азиридин II, причем роль уходящей группы играет резонансно-стабилизированный анион V:



Образование азиридина II удалось также зафиксировать при реакции перфторизобутилена с триметиламмоний-N-бензоилимином

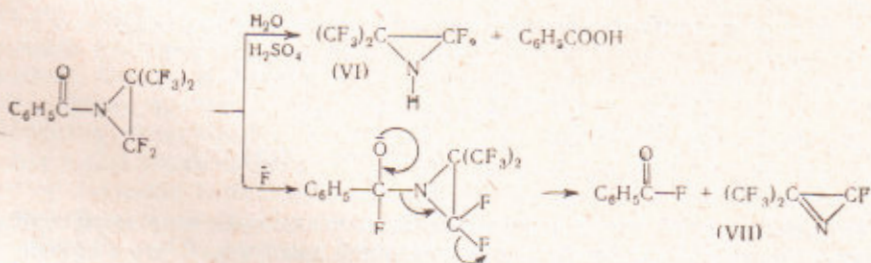


Формально бензоилазиридин II представляет собой продукт присоединения бензоилнитрена, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}^{\cdot}$, к перфторизобутилену, однако такой путь образования II является маловероятным. В последнее время установлено, что миграция остатка R в анионах I, так же как и термическое превращение ацилазидов в изоцианаты, осуществляется по синхронному механизму, с более или менее одновременным отщеплением X и перемещением R (в зависимости от природы R и X). При этом ацилнитрены не образуются как кинетически независимые частицы (^{1, 5, 6}).

Поэтому естественно, что перфторизобутилен не реагирует с бензоилазидом при нагревании, причем последний целиком превращается в фенилизотиоцианат. Характерно также, что фенилизотиоцианат является основным продуктом фотолиза смеси перфторизобутилена с бензоилазидом, при котором азиридин II образуется в ничтожных количествах. Этот результат прямо указывает на то, что бензоилнитрен, который, как известно, образуется при фотолизе бензоилазида (²), не способен присоединиться к перфторизобутилену.

Строение бензоилазиридина II доказано спектральными методами, а также кислотным гидролизом в 2,2-дифтор-3,3-бис-(трифторметил)-азиридин (IV) и бензойную кислоту.

Весьма характерным свойством I-ацилазиридинов является их изомеризация в оксазолины (⁷). В случае бензоилазиридина II это превращение не происходит. Бензоилазиридин II устойчив к нагреванию, а при действии таких нуклеофильных реагентов, как третичные амины или KF, он довольно легко претерпевает распад с отщеплением фтористого бензоила. Второй продукт распада — азиридин VII — пока выделить не удалось, по-видимому, из-за его склонности к полимеризации под действием оснований (ср. (⁸)).



В заключение отметим, что образование азиридина II представляет собой, насколько нам известно, первый пример получения соединений этого класса (см. (⁹)) путем нуклеофильного присоединения азотсодержащего нуклеофила к электрофильной кратной связи, сопровождающегося внутримолекулярной циклизацией.

1-Бензоил-2,2-дифтор-3,3-бис-(трифторметил)-азиридин (II). В раствор 11,1 г N-хлорбензамида и 2 г пиридина в 100 мл абс. ДМФА вводили при охлаждении до 0° и перемешивании 30 г перфторизобутилена, смесь нагревали до комнатной температуры, через 1,5 часа летучие продукты отгоняли в вакууме при 20°, реакционную массу выливали в ледяную воду, выпавшее масло извлекали эфиром. Перегонкой эфирного экстракта получили 15 г (66% от теоретического) II, т. кип. 50—53° / 2 мм, n_D^{24} 1,4132.

Найдено %: С 41,19; Н 1,47; F 47,56; N 4,84
C₁₁H₅F₈NO. Вычислено %: С 41,41; Н 1,57; F 47,58; N 4,39

И.-к. спектр: 1740 см⁻¹ (C=O). Спектр я.м.р. F¹⁹: -12,3 (CF₃, триплет), +36 (CF₂, гептет), J_{CF₂-CF₂}, 9 гц. Масс-спектр, m/e (относительная интенсивность, %): M⁺ (9,8), 119 (4,1), 106 (20), 105 (100), 78 (9,2), 77 (74,1), 76 (7,2), 69 (5,6), 64 (3,6), 52 (4,1), 51 (19,1), 50 (5,4), 44 (7,2), 28 (13,4).

В суспензию 4,6 г C₆H₅CONHOK в 30 мл абс. ацетонитрила при перемешивании пропускали (0°) 12 г перфторизобутилена, смесь выдерживали 14 час. при 20°, ацетонитрил отгоняли в вакууме при 20°, к остатку прибавляли эфир, осадок отфильтровывали, перегонкой фильтрата выделили 5,3 г (62% от теоретического) азиридина II. Аналогично из 1 г C₆H₅CONHOCOSH(CF₃)₂, 0,18 г KF и 3,5 г перфторизобутилена в 15 мл ацетонитрила получили 0,4 г азиридина II, содержащего по данным г.ж.х. 11% фтористого бензоила.

Смесь 4 г триметиламмоний-N-бензоилимина, 30 мл ацетонитрила и 10,5 г перфторизобутилена выдерживали в запаянной ампуле 81 час, непрореагировавший перфторизобутилен и ацетонитрил отгоняли в вакууме, перегонкой из остатка выделили 0,6 г смеси, содержащей 64% азиридина II и 36% фтористого бензоила.

5 г бензоилазида и 9 г перфторизобутилена в 30 мл хлористого метилена облучали ртутной лампой ПРК-2 28 час. Перегонкой выделили 7,8 г перфторизобутилена и 2,3 г (57% от теоретического) фенилизоцианата, содержащего около 3% азиридина II (г.ж.х. и я.м.р. F¹⁹).

4 г бензоилазиридина II, 1 г KF и 15 мл ацетонитрила кипятили 30 час., перегонкой выделили 1,3 г (86% от теоретического) фтористого бензоила. Азиридин II не изменяется при нагревании до 200° в течение 6 час. и при 42-часовом облучении в хлористом метиле.

2,2-Дифтор-3,3-бис-(трифторметил)-азиридин (VI). К 8 г бензоилазиридина II прибавляли 8 мл конц. H₂SO₄, смесь медленно нагревали до 100° в вакууме 150 мм, при этом в ловушке, охлаждаемой до -50°, собрано 2,5 г (43,5% от теоретического) азиридина VI, т. кип. 44—45°, n_D²⁰ 1,2797.

Найдено %: С 22,96; Н 0,5.; F 70,50
C₄HF₈N. Вычислено %: С 22,35; Н 0,46; F 70,69

И.-к. спектр: 3350 см⁻¹ (N—H). Спектр я.м.р. F¹⁹ (в CCl₄): -9,8 (CF₃, триплет), +41,2 (CF₂, дублет гептетов), J_{CF₂-CF₂}, 8 гц, J_{CF₂-H} 10,5 гц. Спектр п.м.р.: δ_{NH} 3,15 (уширенный синглет). Масс-спектр: M⁺ (0,6), 200 (11,7), 195 (19,8), 190 (7,3), 181 (8,4), 176 (34,5), 145 (33,8), 131 (11,7), 126 (27,9), 100 (35,3), 93 (7,4), 76 (32,3), 69 (100), 50 (8,8), 32 (10,3). Остаток выжиливали на лед, получили бензойную кислоту, выход 70%.

И.-к. спектры сняты на приборе UR-10. Спектры я.м.р. F¹⁹ записаны на приборе Hitachi N-60 с рабочей частотой 56,46 Мгц, химические сдвиги измерены в миллионных долях от CF₃COOH (внешний эталон). Масс-спектры сняты на приборе MX-1303, U = 30 эв, I = 0,75 ма, г.ж.х. анализ выполнен на приборе ЛХМ-8М, колонка — фторсиликон на аэропаке.

Выражаем благодарность Р. Г. Костяновскому и Х. Хафизову за снятие масс-спектров.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. A. S. Smith, *Molecular Rearrangements*, 1, N. Y., 1963, p. 457. ² O. Ozazi, R. A. Corral, H. Schuttenger, *Tetrahedron Letters*, № 31, 2639 (1969). ³ Г. И. Деркач, Л. И. Самарай, В. А. Шокол, *ЖОХ*, 32, 2059 (1962). ⁴ Е. С. Левченко, Е. М. Дорохова, *Журн. орг. хим.*, 5, 1516 (1969). ⁵ G. L'Abble, *Chem. Rev.*, 69, 345 (1969). ⁶ P. A. S. Smith, *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, 31, 504 (1969). ⁷ Ф. Н. Гладышева, А. П. Синеоков, В. С. Этлис, *Усп. хим.*, 39, 235 (1970). ⁸ C. S. Cleaver, C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3716 (1965). ⁹ С. Патай, Ц. Раппорт, В кн. *Химия алкенов*, 1969, стр. 292.