

УДК 541.636 + 547.233 + 547.321

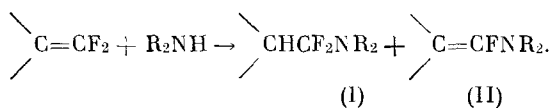
ХИМИЯ

Ю. В. ЗЕЙФМАН, В. В. ТЮЛЕНЕВА, академик И. Л. КНУНЯНЦ

## РОЛЬ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ЭФФЕКТОВ В РЕАКЦИЯХ ФТОРОЛЕФИНОВ СО ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

### СИНТЕЗ 1,1-БИС-(ДИАЛКИЛАМИНО)-2,2-БИС-(ТРИФТОРМЕТИЛ)-ЭТИЛЕНОВ

Как известно, при взаимодействии фторолефинов со вторичными аминами образуются в зависимости от природы олефина и амина или продукты присоединения (I), или продукты замещения винильного атома фтора (II), или их смеси (<sup>1-3</sup>).

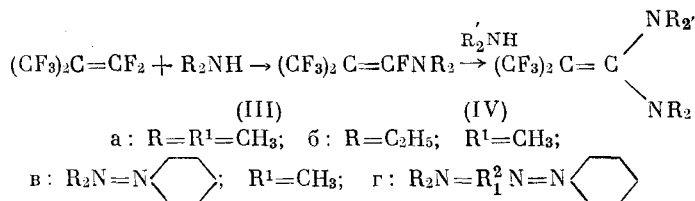


Хотя  $\alpha$ -атомы фтора в  $\alpha,\alpha$ -дифтораминах (I) (<sup>4, 5</sup>) и  $\alpha$ -фторенаминах (II) (<sup>6</sup>) обладают высокой реакционной способностью и легко вступают в реакции обмена с различными нуклеофильными реагентами, продуктов дальнейших реакций соединений (I) или (II) со вторичными аминами не наблюдалось. Единственным исключением является факт образования тетракис-(диметиламино)-этилена при реакции трифторхлорэтилена с диметиламином (<sup>7, 8</sup>). Другие тетракис-(диалкиламино)-этилены по этой реакции получить не удается (<sup>8</sup>). Известно также, что трифторвинил- и пентафторпроневилпиперидины не реагируют с избытком диэтиламина при нагревании (<sup>6</sup>). Наконец, было отмечено (<sup>9</sup>), что продукты дизамещения не образуются при реакции перфторизобутилена с диэтиламино или пиперидином в эфирном растворе при комнатной температуре.

Мы предположили, что реакция перфторизобутилена с этими вторичными аминами останавливается на стадии образования перфторизобутилендиалкиламинов (III) \* вследствие высоких пространственных требований ненасыщенного атома углерода, несущего атом фтора и диалкиламиногруппу.

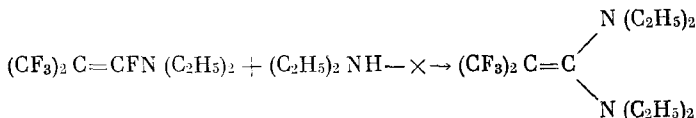
Полученные нами данные подтверждают это предположение. Так, при взаимодействии перфторизобутилендиметиламина с диметиламином в эфире при комнатной температуре в течение 3—4 дней происходит замещение винильного атома фтора и гладко образуется 1,1-бис-(диметиламино)-2,2-бис-(трифторметил)-этилен (IVa). В то же время перфторизобутилендиэтиламин совершенно не реагирует с диэтиламино в аналогичных условиях даже в течение месяца, а реакция перфторизобутиленпиперидина с пиперидином в эфире, приводящая к 1,1-бис-(пиперидино)-2,2-бис-(трифторметил)-этилену (IVг), завершается лишь в течение 25—30 дней. Однако как перфторизобутилендиэтиламин, так и перфторизобутиленпиперидин легко вступают в реакцию с диметиламином, образуя несимметричные 1,1-бис-(диалкиламино)-2,2-бис-(трифторметил)-этилены (IVб) и (IVв).

\* Перфторизобутилендиалкиламины образуются также при взаимодействии перфторизобутилена с бис-(диалкиламино)-метанами (<sup>10</sup>). Нами найдено, что эти соединения могут быть получены при реакции перфторизобутилена с N-триметилсилилдиалкаминами (см. экспериментальную часть).



Таким образом, реакционная способность вторичных аминов по отношению к перфторизобутилендиалкиламинам (III) уменьшается в ряду  $(\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , что абсолютно не коррелируется с основностью этих аминов ( $pK_a$  соответственно равно 10,64; 11,22 и 10,98<sup>(11)</sup>) и отражает, очевидно, роль пространственных факторов в этих реакциях.

На основании полученных данных, были найдены условия получения олефинов (IVа) и (IVг) непосредственно из перфторизобутилена. Благодаря высокой реакционной способности диметиламина, связанной с его минимальным объемом, этилен (IVа) легко получается в одну стадию из перфторизобутилена и 4 молей диметиламина в эфире при комнатной температуре. Удобный способ получения олефина (IVг) состоит во взаимодействии перфторизобутилена с избытком пиперидина без растворителя. Следует отметить, что 1,1-бис-(диэтиламино)-2,2-бис-(трифторметил)-этилен не удалось получить и в этих условиях. Хотя образующийся при взаимодействии перфторизобутилена с диэтиламино перфторизобутилендиэтиламин и вступает в дальнейшую реакцию с избытком диэтиламина; при этом были выделены лишь значительные количества фторгидрата диэтиламина. По-видимому, в этом случае реакция осуществляется неселективно, и происходит отщепление атомов фтора из трифторметильных групп.



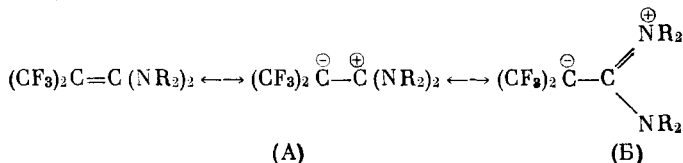
В спектрах я.м.р.  $F^{19}$  замещенных этиленов (IVа, б, г) наблюдаются синглетные сигналы от трифторметильных групп в области от  $-23$  до  $-25$  м.д. У замещенного этилена (IVв) трифторметильные группы неэквивалентны, и спектр я.м.р.  $F^{19}$  представляет собой систему из двух квадруплетов. Интересная особенность наблюдается в спектре п.м.р. бис-(диметиламино)-этилена (IVа). Он состоит из двух сигналов N-метильных протонов при  $\delta$  2,60 и 2,80 м.д. При нагревании образца в нитробензоле происходит постепенное уширение сигналов и их слияние в синглет при  $70-75^\circ\text{C}$  с регенерацией исходного спектра при охлаждении\*. Факт неэквивалентности N-метильных групп свидетельствует о затрудненном вращении вокруг связи C—N в молекуле бис-(диметиламино)-этилена (IVа), что подтверждается рассмотрением модели Дрейдинга для этого соединения. В спектрах других этиленов (IV), содержащих диметиламиногруппу, также наблюдаются два сигнала от N-метильных протонов.

И.к. спектры всех изученных бис-(диалкиламино)-этиленов (IV) содержат интенсивные частоты поглощения валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{C}$  в области  $1560-1580\text{ см}^{-1}$ . Отметим, что в ряду  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHOCN}_3$  ( $1690\text{ см}^{-1}$ ),  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ( $1630\text{ см}^{-1}$ )\*\* и  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  ( $1560\text{ см}^{-1}$ ) по мере нарастания суммарного +M-эффекта заместителей наблюдается сдвиг валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{C}$  в область больших длин волн, что, очевидно, связано с увеличением веса

\* Спектры п.м.р. этилена (IVа) при различных температурах сняты П. О. Окулевичем на приборе РЯ-2305 с рабочей частотой 60 Мгц.

\*\* М. В. Урушадзе, Е. Г. Абдуганиев, Е. М. Рохлин, И. Л. Клуунянд — неопубликованные данные.

структур А и Б в резонансном описании 1,1-бис-(диалкиламино)-2,2-бис-(трифторметил)-этиленов.



1,1-бис-(диметиламино)-2,2-бис-(трифторметил)-этилен (IVa). В раствор 18 г безводного диметиламина в 100 мл абс. эфира при интенсивном перемешивании и охлаждении до  $-50 \div -30^\circ$  пропустили 20 г перфторизобутилена. Через 3 дня осадок отфильтровывали, фильтрат для более полного отделения фторгидрата диметиламина выдерживали ночь при  $0-5^\circ$ , снова отфильтровывали, получили 12,5 г (50% от теории) этилена (IVa), т.пл.  $69-71^\circ$  (из  $\text{CCl}_4$ ), т. кип.  $75-80^\circ/6$  мм.

Найдено %: С 38,18; Н 4,61; F 45,12  
 $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2$ . Вычислено %: С 38,38; Н 4,82; F 45,54

Спектр я.м.р.  $\text{F}^{19}$ : — 24,2 м.д. (синглет).

1,1-бис-(пиперидино)-2,2-бис-(трифторметил)-этилен (IVг). В 30 г сухого пиперидина вводили при перемешивании и охлаждении (от  $-8^\circ$  до  $0^\circ$ ) 6,5 г перфторизобутилена. Смесь оставляли на ночь при комнатной температуре, выпавший осадок отфильтровывали, промывали эфиром. Фильтрат выдерживали 10 час. при  $0-5^\circ$ , освобождали от осадка и упаривали в вакууме. Твердый остаток перекристаллизовывали из гексана. Получено 8 г (68% от теории) IVг с т. пл.  $83-85^\circ$  (после сублимации в вакууме).

Найдено %: F 34,04; N 8,66  
 $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{N}_2$ . Вычислено %: F 34,50; N 8,48

И.-к. спектр:  $1560 \text{ см}^{-1}$ . Спектр я.м.р.  $\text{F}^{19}$ : — 25,1 м.д. (синглет).

1-Диметиламино-1-диэтиламино-2,2-бис-(трифторметил)-этилен (IVб). Смесь 5,1 г диэтиламиноперфторизобутилена, 1,8 г диметиламина и 10 мл абс. эфира нагревали в запаянной ампуле при  $50^\circ$  в течение 0,5 часа, через 2 дня смесь охлаждали, осадок отфильтровывали, перегонкой фильтрата выделили 3,8 г (68% от теории) этилена (IVб), т. кип.  $90-94^\circ/13$  мм, т. пл.  $28-30^\circ$ .

Найдено %: С 43,16; Н 5,84; F 41,53; N 10,11  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2$ . Вычислено %: С 43,16; Н 5,75; F 41,06; N 10,06

И.-к. спектр:  $1570 \text{ см}^{-1}$ . Спектр я.м.р.  $\text{F}^{19}$ : — 24,3 м.д. (синглет).

1-Диметиламино-1-пиперидино-2,2-бис-(трифторметил)-этилен (IVв). Смесь 12,1 г перфторизобутенилпиперидина, 5 г диметиламина и 50 мл абс. эфира выдерживали в запаянной ампуле 5 дней. После обработки получили 11,3 г (85% от теории) этилена (IVв), т. кип.  $108-110^\circ/4$  мм,  $n_D^{24}$  1,4508.

Найдено %: N 10,04  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{N}_2$ . Вычислено %: N 9,68

И.-к. спектр:  $1570 \text{ см}^{-1}$ . Спектр я.м.р.  $\text{F}^{19}$ : — 25,6 и — 24,9 м.д. (квадруплеты,  $J_{\text{F-F}}$  6,5 гц).

N-Перфторизобутенилпиперидин. Смесь 5,1 г N-триметилсилилпиперидина и 7 г перфторизобутилена выдерживали в запаянной ампуле 12 час. при  $20^\circ$ , после отгонки непрореагировавшего перфторизобутилена и триметилфторсилана перегонкой в вакууме выделили 3,6 г (42%

от теории) перфторизобутенилпиперидина с т.кип.  $62-64^{\circ}/5$  мм, идентичного заводскому образцу (<sup>9</sup>) по данным г.ж.х. и спектра я.м.р.  $F^{19}$ . И.-к. спектры сняты на приборе UR-10. Спектры я.м.р.  $F^{19}$  записаны на приборе «Hitachi» с рабочей частотой 56,46 Мгц в  $CCl_4$ ; химические сдвиги измерены в миллионных долях от  $CF_3COOH$  (внешний эталон).

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
23 VI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. Д. Чамберс, Р. Г. Моббс, Успехи химии фтора, 3—4, М., 1970, стр. 256.  
<sup>2</sup> R. G. Kostyanovsky et al., Tetrahedron Letters, № 26, 3025 (1968). <sup>3</sup> Р. Г. Костяновский, В. М. Быстров и др., ДАН, 188, 137 (1969). <sup>4</sup> D. C. England, J. Am. Chem. Soc., 82, 5116 (1966). <sup>5</sup> Н. Н. Яровенко, М. Н. Ракша, ЖОХ, 29, 2159 (1959). <sup>6</sup> А. Я. Якубович, А. П. Сергеев, Т. И. Новожилова, Журн. орг. хим., 6, 2192 (1970). <sup>7</sup> R. L. Pruett et al., J. Am. Chem. Soc., 72, 3646 (1950). <sup>8</sup> N. Wiberg, Angew. Chem. Intern. Ed., 7, 766 (1968). <sup>9</sup> Л. С. Герман, Кандидатская диссертация, ИНЭОС, М., 1958. <sup>10</sup> Р. Г. Костяновский, Э. Е. Самойлова, И. И. Червин, ДАН, 186, 835 (1969). <sup>11</sup> J. E. Coetzee, G. R. Padmanabhan, J. Am. Chem. Soc., 87, 5005 (1965).