

УДК 541.636 + 547.233 + 547.321

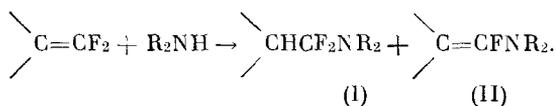
ХИМИЯ

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 (¹⁻³).

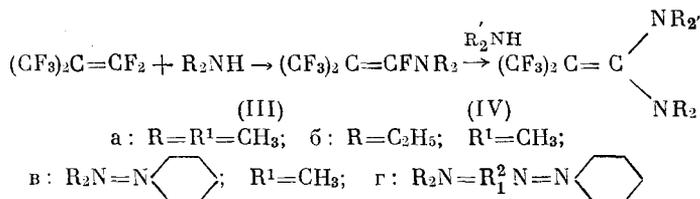


Хотя α -атомы фтора в α,α -дифтораминах (I) (^{4, 5}) и α -фторенаминах (II) (⁶) обладают высокой реакционной способностью и легко вступают в реакции обмена с различными нуклеофильными реагентами, продуктов дальнейших реакций соединений (I) или (II) со вторичными аминами не наблюдалось. Единственным исключением является факт образования тетракис-(диметиламино)-этилена при реакции трифторхлорэтилена с диметиламином (^{7, 8}). Другие тетракис-(диалкиламино)-этилены по этой реакции получить не удается (⁸). Известно также, что трифторвинил- и пентафторпроневилпиперидины не реагируют с избытком диэтиламина при нагревании (⁶). Наконец, было отмечено (⁹), 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.

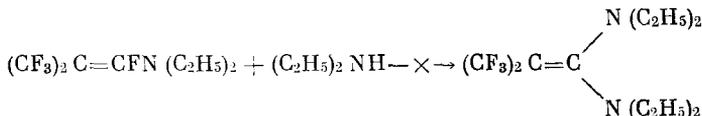
Полученные нами данные подтверждают это предположение. Так, при взаимодействии перфторизобутилендиметиламина с диметиламином в эфире при комнатной температуре в течение 3—4 дней происходит замещение винильного атома фтора и гладко образуется 1,1-бис-(диметиламино)-2,2-бис-(трифторметил)-этилен (IVa). 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 (¹⁰). 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⁽¹¹⁾) 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.



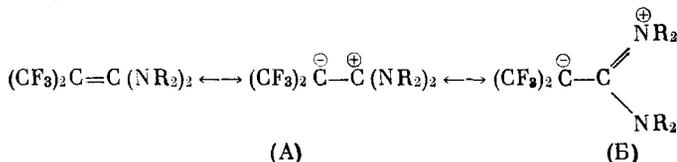
В спектрах я.м.р. F^{19} замещенных этиленов (IVа, б, г) наблюдаются синглетные сигналы от трифторметильных групп в области от -23 до -25 м.д. У замещенного этилена (IVв) трифторметильные группы неэквивалентны, и спектр я.м.р. F^{19} представляет собой систему из двух квадруплетов. Интересная особенность наблюдается в спектре п.м.р. бис-(диметиламино)-этилена (IVа). Он состоит из двух сигналов N-метильных протонов при δ 2,60 и 2,80 м.д. При нагревании образца в нитробензоле происходит постепенное уширение сигналов и их слияние в синглет при 70—75° С с регенерацией исходного спектра при охлаждении*. Факт неэквивалентности N-метильных групп свидетельствует о затрудненном вращении вокруг связи С—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 С=C в области 1560—1580 см⁻¹. Отметим, что в ряду $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHOCN}_3$ (1690 см⁻¹), $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (1630 см⁻¹)** и $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (1560 см⁻¹) по мере нарастания суммарного +M-эффекта заместителей наблюдается сдвиг валентных колебаний связи С=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 CCl_4), т. кип. $75-80^\circ/6$ мм.

Найдено %: С 38,48; 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. 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° до 0°) 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 см^{-1} . Спектр я.м.р. 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° 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 см^{-1} . Спектр я.м.р. 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 см^{-1} . Спектр я.м.р. 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° , 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 (⁹) 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

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