

УДК 547.361

ХИМИЯ

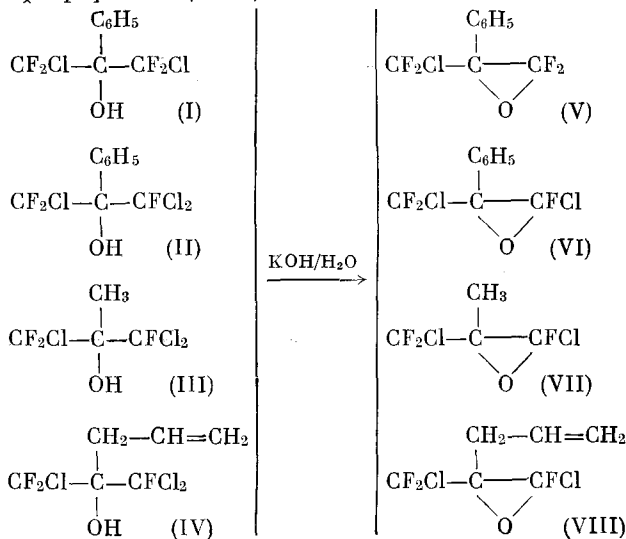
Р. А. БЕККЕР, Г. В. АСРАТЯН, Б. Л. ДЯТКИН, академик И. Л. КНУНЯНЦ

О ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ α -ОКИСЕЙ ИЗ ТРЕТИЧНЫХ ПОЛИФТОРКАРБИНОЛОВ

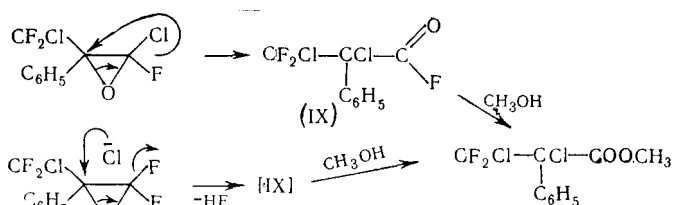
Методы получения фторсодержащих α -окисей основаны главным образом на окислении соответствующих фторолефинов перекисью водорода или кислородом (см. обзор ⁽¹⁾). Известны лишь единичные случаи образования этих соединений в результате дегидрогалогенирования вицинальных галогеноспиртов, т. е. способом, обычным для нефторированных α -окисей. Так, окись 3,3,3-трифторпропена была получена дегидробромированием 1,1,1-трифтор-3-бромпропанола-2 ⁽²⁾ и действием щелочи на 3,3,3-трифтор-2-бромпропанол-1 или его ацетат ⁽³⁾.

Недавно французские исследователи отметили образование α -окисей при дегидробромировании $C_6H_5CHONCFBrR$ ($R = H, CH_3$); однако при попытках выделения их в чистом виде они разлагаются ($R = H$) или изомеризуются в соответствующий кетон ($R = CH_3$) ⁽⁴⁾. Вопрос о возможности использования в этой реакции полифторированных спиртов оставался открытым, причем такие хорошо известные факты, как высокая кислотность полифторспиртов и малая активность атомов галоида полифторалкильных групп в реакциях нуклеофильного замещения, а также определенная вероятность галоформного распада, говорили против такой возможности. С другой стороны, внутримолекулярный характер циклизации, являющийся благоприятным фактором, мог оказаться решающим.

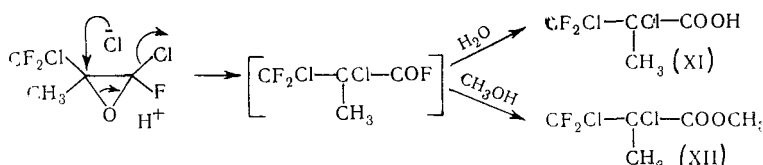
Нами установлено, что эту реакцию удается осуществить для многих третичных полифторхлорспиртов. Так, например, 1,3-дихлор-2-фенилтетрафторпропанол-2 (I), 1,3,3-трихлор-2-фенилтрифторпропанол-2 (II), 1,3,3-трихлор-2-метилтрифторпропанол-2 (III) и 1,3,3-трихлор-2-аллилтрифторпропанол-2 (они могут быть получены из симм. тетрафтордихлор-ацетона или трифтортрихлор-ацетона по реакции Гриньяра ⁽⁵⁾) удивительно легко — при кратковременном нагревании с водной щелочью — и гладко образуют соответствующие α -окиси — 3-хлор-2-фенил-1,2-эпокситетрафторпропан (V), 1,3-дихлор-2-фенил-1,2-эпокситрифторпропан (VI), 1,3-дихлор-2-метил-1,2-эпокситрифторпропан (VII) и 1,3-дихлор-2-аллил-1,2-эпокситрифторпропан (VIII).



Полученные α -окиси вступают в характерные для этого класса веществ превращения. Так, соединение VI при кипячении с обратным холодильником в течение 15 мин. изомеризуется во фторангидрид β,β -дифтор- α,β -дихлор- α -фенилпропионовой кислоты (IX); последний с метиловым спиртом дает соответствующий метиловый эфир X, который образуется также в результате раскрытия α -окиси V хлористым водородом в метаноле.

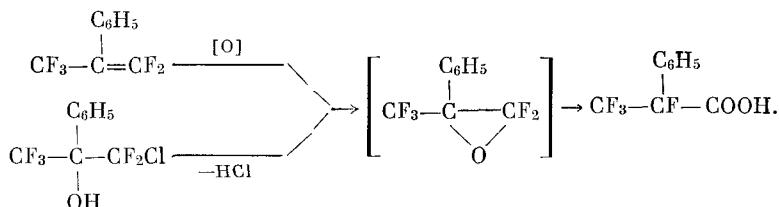


Аналогично раскрывается α -окись VII водным и метанольным раствором хлористого водорода; при этом образуется β,β -дифтор- α,β -дихлор- α -метилпропионовая кислота (XI) или, соответственно, ее метиловый эфир (XII).

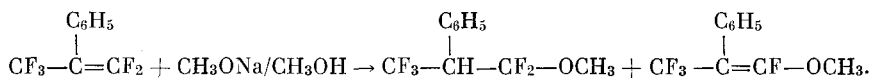


Весьма существенным обстоятельством, позволяющим выделить указанные α -окиси в чистом виде, является, очевидно, их плохая растворимость в воде. В ряде случаев, однако, при обработке полифторированных спиртов щелочами не удается выделить фторсодержащие α -окиси, тем не менее с хорошими выходами получают продукты их дальнейших превращений, свидетельствующие о том, что образование α -окисей действительно имело место. Таким образом, могут быть, например, получены фторсодержащие α -окси- и α -алкоксиперфторкарбоновые кислоты и т. п. Возможности синтеза фторорганических соединений на основе полифторированных спиртов оказываются довольно широкими.

Еще в 1966—1968 гг. появились публикации П. Барна (⁶⁻⁸), сообщившего о том, что при действии перекиси водорода и метанольного раствора щелочи на 2-фенилперфторпропен, а также при действии спиртовой щелочи на 1-хлор-2-фенилперфторпропанол-2 им якобы получена α -фенилперфторпропионовая кислота — продукт изомеризации промежуточно образующейся окиси 2-фенилперфторпропена с последующим гидролизом.

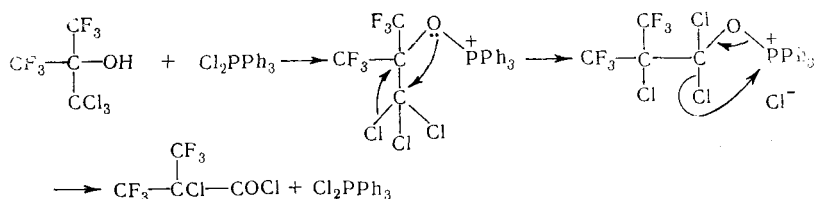


Эта кислота описана П. Барна как кристаллическое вещество с т. пл. 110,5—111°. Экспериментальная проверка не подтвердила эти данные. При воспроизведении описанного Барна опыта по взаимодействию 2-фенилперфторпропена с перекисью водорода и метанольной щелочью были получены только продукты взаимодействия $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ с 2-фенилперфторпропеном.

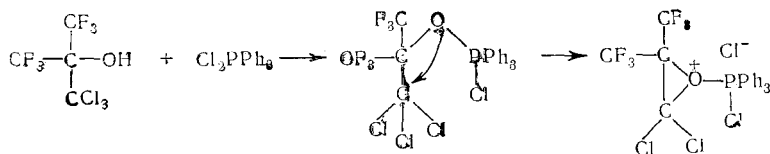


Этот результат полностью соответствует данным, полученным Кохом при исследовании взаимодействия 2-фенилперфторпропена со спиртовыми щелочами ⁽⁹⁾. Что же касается взаимодействия 1-хлор-2-фенилперфторпропанола-2 со спиртовой щелочью, то в описанных П. Барна условиях ($-80 \div 20^\circ$) оно вообще не имеет места, о чем можно судить как по спектру я.м.р. F^{19} реакционной смеси, так и по выделению, после подкисления, исходного карбинола в неизмененном виде. В более жестких условиях осуществляются превращения, которые будут нами впоследствии описаны. Вещество с т. пл. $110,5-111^\circ$, которому Барна приписал строение α -фенилперфторпропионовой кислоты, на самом деле таковой не является. Эта кислота нами получена (ее синтез будет опубликован впоследствии), строение ее доказано анализом, данными я.м.р. F^{19} , и.к. и масс-спектроскопии, а также дальнейшими превращениями; она представляет собой жидкость с т. кип. $115^\circ/3$ мм.

С другой стороны, недавно появилась интересная работа Р. Дира о перегруппировках третичных фторхлорспиртов при действии таких реагентов, как SF_4 , PCl_5 , $(C_6H_5)_3PX_2$ ⁽¹⁰⁾.



Приведенная схема дана автором. Рецензентом статьи предложена схема, включающая промежуточное образование трехчленного оксониевого цикла.



Показанное нами легкое образование трехчленных оксидов из спиртов такого типа можно, по-видимому, рассматривать как свидетельство в пользу второй схемы.

Спектры я.м.р. F^{19} получены на спектрометре «Hitachi H-60», рабочая частота для F^{19} 56,4 Мгц, внешний эталон CF_3COOH ; спектры п.м.р. на спектрометре «Perkin — Elmer R-12», рабочая частота 60 Мгц, внешний эталон TMS; и.к. спектры — на приборе UR-10. Геометрические изомеры α -оксидов указаны относительно атома F и группы CF_2Cl .

3-Хлор-2-фенил-1,2-эпокситетрафторпропан (V).

Раствор 4,8 г едкого кали в 15 мл воды медленно при встряхивании прибавляют к 11,7 г фторированного спирта I. Затем реакционную смесь нагревают 3 мин. до $\sim 70-80^\circ$, причем наблюдается расслоение. Нижний слой отделяют, сушат сульфатом магния и перегоняют. Получают 8,0 г (80%) α -оксид (V), т. кип. $93^\circ/68$ мм.

Найдено %: C 45,06; H 2,28; F 31,60
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_4\text{ClO}$. Вычислено %: C 45,00; H 2,08; F 31,66

И.к. спектр: 1490 см^{-1} (окисное кольцо). Спектр я.м.р. F^{19} : дублет дублетов при $-18,4$ м.д. (CF_2Cl); дублет триплетов при $33,1$ м.д. (F пис); дублет триплетов при $25,0$ м.д. (F транс); $J_{\text{F}_\text{H}\text{F}_\text{T}} = 43,5$ гц; $J_{\text{F}_\text{H}\text{CF}_2\text{Cl}} = 20,2$ гц; $J_{\text{F}_\text{T}\text{CF}_2\text{Cl}} = 3,2$ гц. В масс-спектре присутствует пик молекулярного иона и ожидаемые фрагменты.

1.3 - Д и х л о р - 2 - ф е н и л - 1,2-эпокси три ф тор про пан (VI).
Получен аналогично из 7,0 г фторированного спирта II и 3,5 г едкого кали в 20 мл воды. Выход 4,0 г (66%), т. кип. 79°/12 мм.

Найдено %: F 21,76. $C_9H_5F_3Cl_2O$. Вычислено %: F 22,17

Спектр я.м.р. F^{19} : система ABX, центр АВ при -20,9 м.д. (CF_2Cl), сигнал F_X при 12,1 м.д. ($CFCl$); $J_{FAFB} = 168$ гц; $J_{FAFX} = 24,2$ гц; $J_{FBFX} = 19,3$ гц.

1.3 - Д и х л о р - 2 - м е т и л - 1,2-эпокси три ф тор про пан (VII).
Получен аналогично из 10,7 г спирта III и 5 г едкого кали в 30 мл воды. Выход 7,0 г (78%), т. кип. 89—90°.

Найдено %: F 28,88. $C_4H_5F_3Cl_2O$. Вычислено %: F 29,20

И.-к. спектр: 1475 cm^{-1} (окисное кольцо). По данным спектра я.м.р. F^{19} , вещество представляет собой смесь геометрических изомеров. Цис-изомер: ABX-система с дополнительным расщеплением X-компоненты на протонах CH_2 -группы. Центр АВ при -17,2 м.д. (CF_2Cl), сигнал F_X при 14,2 м.д. ($CFCl$); $J_{FAFB} = 163$ гц; $J_{FAFX} = 19,3$ гц; $J_{FBFX} = 25,8$ гц; $J_{FXCH_2} = 2,4$ гц. Транс-изомер: тот же тип спектра. Центр АВ при -16,6 м.д. (CF_2Cl), сигнал F_X при 7,5 м.д. ($CFCl$); $J_{FAFB} = 163$ гц; $J_{FAFX} = 4,9$ гц; $J_{FBFX} \sim J_{FXCH_2} = 2$ гц. Спектр п.м.р.: мультиплет, $\delta = 1,58$ м.д. (CH_3).

1.3 - Д и х л о р - 2 - а л л и л - 1,2-эпокси три ф тор про пан (VIII).
Получен аналогично из 2,5 г спирта IV и 1,2 г едкого кали в 6 мл воды. Выход 1,8 г (83%), т. кип. 73°/110 мм.

Найдено %: C 32,67; H 2,33; F 25,93
 $C_6H_5F_3Cl_2O$. Вычислено %: C 32,59; H 2,28; F 25,78

По данным спектра я.м.р. F^{19} , α -окись VIII представляет собой смесь геометрических изомеров. Цис-изомер: спектр типа ABX с дополнительным расщеплением X-компоненты на протонах CH_2 -группы. Центр АВ при -20,6 м.д. (CF_2Cl), сигнал F_X при 12,4 м.д. ($CFCl$); $J_{FXFB} = 166$ гц; $J_{FAFX} = 20,9$ гц; $J_{FBFX} = 19,3$ гц; $J_{FXCH_2} \sim 3$ гц. Транс-изомер: тот же тип спектра. Центр АВ при -19,5 м.д. (CF_2Cl), сигнал F_X при 6,8 м.д.; $J_{FAFB} = 166$ гц; $J_{FAFX} = 5,6$ гц; $J_{FAFX} < 2$ гц.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Таррант, Е. Стамц, Журн. Всесоюзн. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 15 (1), 34 (1970). ² Е. Т. МсВее, Т. М. Burton, J. Am. Chem. Soc., 74, 3022 (1952). ³ И. Л. Купянц, Е. Я. Первова, В. В. Тюленева, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 843. ⁴ E. Elzik, M. Leblank, Bull. Soc. chim. France, 1971, 870. ⁵ M. H. Kaufman, J. D. Braun, J. Org. Chem., 31, 3090 (1966). ⁶ P. M. Barna, Chem. and Ind., 1966, 2054. ⁷ P. M. Barna, J. Chin. Chem. Soc. (Taipei), 2, 14, (2—3), 87 (1968). ⁸ P. M. Barna, Austr. J. Chem., 21, 1089 (1968). ⁹ H. F. Koch, A. G. Toczko, J. G. Koch, VI Intern. Symp. on Fluorine Chemistry, Abstracts of Papers, Durham, 1971. ¹⁰ R. E. A. Dear, E. E. Gilbert, J. J. Murray, Tetrahedron, 27, 3345 (1971).