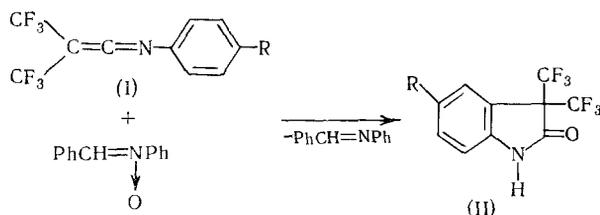


Д. П. ДЕЛЬЦОВА, Н. П. ГАМБАРЯН, академик И. Л. КНУНЯЦ

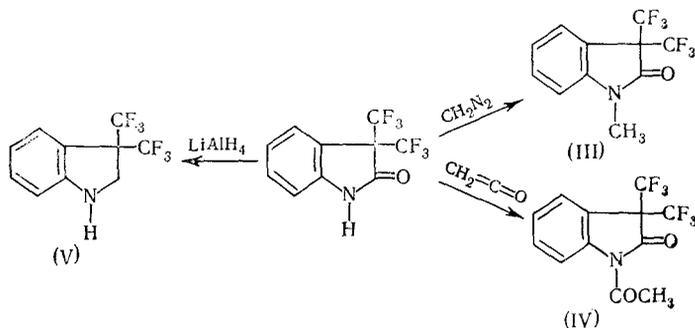
**ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОКУМУЛЕНЫ.
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-АРИЛ-БИС-(ТРИФТОРМЕТИЛ)-
КЕТЕНИМИНОВ С α , N-ДИФЕНИЛНИТРОНОМ**

Известно, что *N*-*n*-бромфенилдиэфенилкетенимин дает с нитронами иминозоксазолидины за счет присоединения нитрона по С-С-связи кетенимина (1). Подробнее реакция кетениминов с нитронами не изучалась. Совершенно иначе реагируют с α , *N*-дифенилнитроном *N*-арил-бис-(трифторметил)-кетенимины. Вместо ожидаемого продукта присоединения при взаимодействии *N*-фенил- и *N*-*n*-метоксифенил-бис-(трифторметил)-кетениминов (I) с α , *N*-дифенилнитроном уже на холоду образуются бензальанилины и 3,3-бис-(трифторметил)-оксиндолы (II).



а) R = H; б) R = -OCH₃

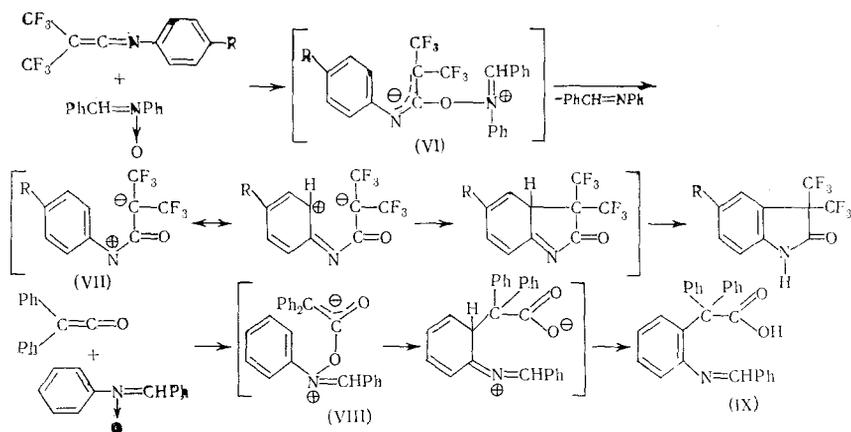
3,3-Бис-(трифторметил)-оксиндолы (II) не растворяются в концентрированной соляной кислоте, но растворяются в разбавленных щелочах. Оксиндол (IIa) не изменяется при длительном нагревании с трифторуксусной кислотой до 180°, метилируется диазометаном и ацетируется кетеном в присутствии пиридина с образованием соответствующих *N*-производных (III) и (IV). Подобно нефторированному аналогу (2), оксиндол (IIa) восстанавливается литийалюминийгидридом в 3,3-бис-(трифторметил)-индолин (V).



Таким образом, в реакции с *N*-арил-бис-(трифторметил)-кетениминами α , *N*-дифенилнитрон реагирует не как 1,3-диполярное соединение, а как донор кислорода. Реакции такого типа для нитронов практически неизвестны (3). Такое направление реакции *N*-арил-бис-(трифторметил)-кетениминов с α , *N*-дифенилнитроном тем более удивительно, что осуществить реак-

цию передачи кислорода к ним известными для нефторированных кетениминов методами не удалось. Так, в реакции с диметилсульфоксидом *N*-фенил-бис-(трифторметил)-кетенимин дает не анид- α -оксикислоты, как нефторированные кетенимины (⁴), а либо димер кетенимина (⁵), либо в присутствии соляной кислоты анид- α -гидрогексафторизомасляной кислоты. С эфирным раствором надбензойной кислоты кетенимин (Ia) не реагирует вовсе, в отличие от нефторированных кетениминов, окисляющихся в иминолактоны (⁶).

Можно думать, что первой стадией реакции передачи кислорода от нитрона к кетенимину (I) является образование бетаина (VI), который далее отщепляет бензальанилин, превращаясь в бетаин (VII). В предыдущем сообщении указывалось (⁵), что для *N*-арил-бис-(трифторметил)-кетениминов характерны реакции с участием ароматического кольца. Стабилизация бетаина (VII) также связана с внутримолекулярным алкилированием *o*-положения фенильного кольца кетенимина. Образование бетаина предполагалось также в реакции α ,*N*-дифенилнитрона с дифенилкетеном, однако в этой реакции бетаин (VIII) не отщепляет бензальанилин, а перегруппировывается в бензальиминокислоту (IX) (⁷).



Таким образом, найдена новая реакция окисления *N*-арилбис-(трифторметил)-кетениминов α ,*N*-дифенилнитроном, расширяющая круг реакций кетениминов, протекающих с участием ароматического кольца. Эта реакция приводит к простому методу получения фторсодержащих оксидолов.

И.-к. спектры сняты на приборе UR-10. Спектры п.м.р. сняты на спектрометре «Perkin-Elmer» R-12 с гексаметилдисилоксаном в качестве внутреннего эталона. Спектры я.м.р. F^{19} сняты на спектрометре «Hitachi» (рабочая частота 56,46 МГц) с CF_3COOH в качестве внешнего эталона. Химические сдвиги приведены в миллионных долях от ГМДС или CF_3COOH соответственно.

3,3-Бис-(трифторметил)-оксидолы (II). К суспензии 0,98 г α ,*N*-дифенилнитрона в 5 мл абс. эфира прибавляли при охлаждении раствор 1,26 г кетенимина (Ia) в 5 мл абс. эфира. После окончания экзотермической реакции смесь выдерживали 1 час при комнатной температуре. К остатку после отгонки эфира прибавляли 5 мл гексана. В осадке получено 1 г (74% от теории) IIa с т. пл. 170—172° (из C_6H_6).

Найдено, %: С 44,20; Н 1,64; F 41,58; N 5,27.
 $C_{10}H_5F_6NO$. Вычислено, %: С 44,61; Н 1,85; F 42,37; N 5,20.

И.-к. спектр: 1728, 1765 cm^{-1} (C=O), 3275 cm^{-1} (NH). Спектр п.м.р. (в CH_3CN): $\delta_{C,H}$, 6,8—7,56 (мультиплет); δ_{NH} 8,76—9,78 (уширенный

синглет). Спектр я.м.р. F^{19} (в CH_3CN): $-9,15$ (синглет). Мол. вес 269 (определены масс-спектрометрически).

Из фильтрата выделено 0,15 г кристаллов с т. пл. $40-43^\circ$ (из гексана), идентичных бензальанилину.

В аналогичных условиях из 1 г α , N -дифенилнитрона и 1,45 г кетенимина (Iб) в 15 мл абс. эфира получено 1,2 г (78% от теории) IIб с т. пл. $147-149^\circ$ (из C_6H_6). И.-к. спектр: $1710, 1750\text{ см}^{-1}$ ($C=O$), 3290 см^{-1} (NH). Спектр п.м.р. (в CH_3CN): $\delta_{осп_3}$ 3,72 (синглет), $\delta_{с_6н_3}$ 6,89—7,15 (мультиплет), δ_{NH} 8,85—9,6 (уширенный синглет). Спектр я.м.р. F^{19} (в CH_3CN): $-8,56$ (синглет).

Найдено, %: С 44,24; Н 2,61; N 4,57.
 $C_{11}H_7F_6NO_2$. Вычислено, %: С 44,14; Н 2,34; N 4,68.

1-Метил-3,3-бис-(трифторметил)-оксиндол (III). К раствору 0,7 г оксиндола (IIа) в 10 мл абс. эфира прибавляли при комнатной температуре эфирный раствор диазометана до прекращения выделения азота. После отгонки эфира получено 0,4 г (54% от теории) III с т. пл. $120-122^\circ$ (из водного спирта).

Найдено, %: С 46,69; Н 2,56; N 40,30; N 4,91.
 $C_{11}H_7F_6NO$. Вычислено, %: С 46,64; Н 2,47; F 40,28; N 4,94.

И.-к. спектр: 1750 см^{-1} ($C=O$). Спектр п.м.р. (в CCl_4): δ_{NCH_3} 3,22 (синглет), $\delta_{с_6н_4}$ 7,1—8,35 (мультиплет). Спектр я.м.р. F^{19} (в CCl_4): $-10,6$ (синглет).

1-Ацетил-3,3-бис-(трифторметил)-оксиндол (IV). В раствор 0,8 г оксиндола (IIа) в 20 мл абс. эфира прибавляли 1 каплю пиридина и пропускали 3 мл кетена. Смесь выдерживали при охлаждении 1 час и оставляли при комнатной температуре на ночь. После отгонки эфира получено 0,4 г (58% от теории) IV с т. пл. $85-87^\circ$ (из гексана с углем).

Найдено, %: С 46,35; Н 2,20; F 37,18; N 4,59.
 $C_{12}H_7F_6NO_2$. Вычислено, %: С 46,30; Н 2,25; F 36,65; N 4,50.

И.-к. спектр: 1730 см^{-1} ($C=O$), 1780 см^{-1} ($C=O$). Спектр п.м.р. (в CCl_4): $\delta_{сн_3}$ 2,58 (синглет), $\delta_{с_6н_4}$ 7,1—8,35 (мультиплет). Спектр я.м.р. F^{19} (в CCl_4): $-10,6$ (синглет).

3,3-Бис-(трифторметил)-индолин (V). К раствору 2 г оксиндола (IIа) в 15 мл абс. эфира прибавляли суспензию 0,8 г $LiAlH_4$ в 15 мл абс. эфира. Смесь перемешивали при комнатной температуре 6 дней, гидролизовали при охлаждении, отделяли эфирный слой и сушили $MgSO_4$. К остатку после отгонки эфира прибавляли 3 мл гексана, отфильтровывали непрореагировавший оксиндол (0,4 г). Из фильтрата получено 1 г (66% в расчете на вступивший в реакцию оксиндол) V с т. кип. $86^\circ/10\text{ мм}$, n_D^{23} 1,4588.

Найдено, %: С 47,10; Н 2,76; F 44,88; N 5,43.
 $C_{11}H_7F_6N$. Вычислено, %: С 47,05; Н 2,74; F 44,70; N 5,49.

И.-к. спектр: 3425 см^{-1} (NH). Спектр п.м.р. (в CCl_4): $\delta_{сн_2}$ 3,68 (синглет), δ_{NH} 3,48 (синглет), $\delta_{с_6н_4}$ 6,23—7,31 (мультиплет). Спектр я.м.р. F^{19} (в CCl_4): $-7,15$ (синглет). Мол. вес 255 (определен масс-спектрометрически).

Взаимодействие кетенимина (Iа) с диметилсульфоксидом и надбензойной кислотой. а) Раствор 1,2 г кетенимина (Iа) в 2 мл сухого диметилсульфоксида оставляли при комнатной температуре на 2 дня. После разбавления смеси водой получено 1,1 г (91% от теории) кристаллов с т. пл. $66-69^\circ$, идентичных 1-фенил-2-гексафторизопропилен-3,3-бис-(трифторметил)-4-фенилиминоазетидину (5).

б) К раствору 1,2 г кетенимина (Ia) в 3 мл сухого диметилсульфоксида прибавляли 3 капли конц. HCl и оставляли при комнатной температуре на 2 дня. После разбавления смеси водой получено 0,7 г (55% от теории) кристаллов с т. пл. 165—169° (из C₆H₆), идентичных анилиду α-гидрогексафторизомаасляной кислоты (5).

в) Кетенимин (Ia) не изменяется с эквимольным количеством надбензойной кислоты при комнатной температуре в течение месяца (данные г.ж.х. и спектра я.м.р. F¹⁹).

Институт элементоорганического синтеза
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. W. Barker, J. H. Gardner, J. Heterocycl. Chem., 5, 881 (1968). ² M. Kates, L. Marion, J. Am. Chem. Soc., 72, 2308 (1950). ³ J. Hamer, A. Macaluso, Chem. Rev., 64, 473 (1964). ⁴ J. Lillien, J. Org. Chem., 29, 1631 (1964). ⁵ Д. П. Дельцова, Н. П. Гамбарян и др., Журн. орг. хим., 8, 856 (1972). ⁶ H. Kagen, J. Lillien, J. Org. Chem., 31, 3728 (1966). ⁷ C. H. Hassall, A. E. Lippman, J. Chem. Soc., 1059 (1953).