

УДК 547.311.321.335.833

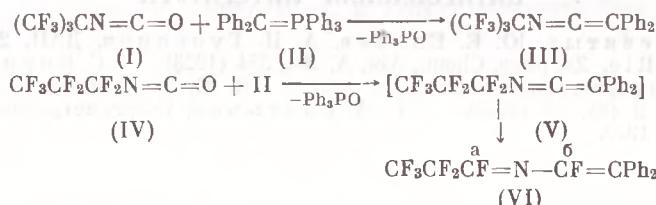
ХИМИЯ

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

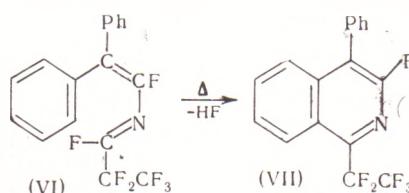
ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОКУМУЛЕНЫ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
ПЕРФТОРАЛКИЛИЗОЦИАНАТОВ С ИЛИДОМ ФОСФОРА

Ранее изучалось влияние трифторметильных групп у атома углерода кетенимов на их свойства <sup>(1)</sup>. Целью этой работы был синтез кетенимов с перфторалкильной группой у атома азота. Такого типа кетенимины ранее были получены малодоступным методом — пиролизом продуктов циклоприсоединения трифтормитроЗометана к алленам <sup>(2)</sup>.

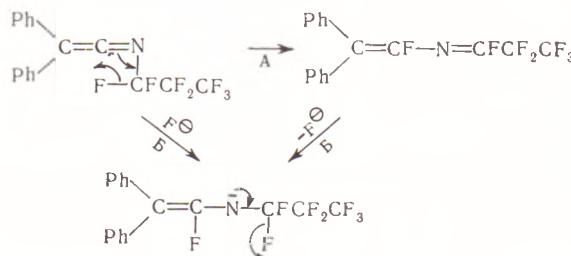
N-перфтор-трет.-бутил-дифенилкетенимин (III) получен нами по реакции Штаудингера <sup>(3, 4)</sup> взаимодействием перфтор-трет.-бутилизоцианата (I) с фосфорилидом (II). В отличие от изоцианата (I), перфторпропилизоцианат (IV), имеющий подвижные  $\alpha$ -атомы фтора, в реакции с илидом (II) дал вещество, в и.-к. спектре которого отсутствует поглощение, характерное для  $C=C=N$ -связи, а наблюдаются полосы при 1720 и 1850  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для фторсодержащих олефинов и азометинов <sup>(5, 6)</sup>. В спектре я.м.р.  $F^{19}$  наблюдаются 4 сигнала с интенсивностями 1 : 1 : 2 : 3. На основании спектральных данных можно предположить, что уже при комнатной температуре образующийся N-(перфторпропил)-дифенилкетенимин (V) изомеризуется в азабутадиен (VI) с перемещением подвижного  $\alpha$ -атома фтора.



Строение азабутадиена (VI) окончательно доказано циклизацией его в изохинолин (VII) при нагревании до 180—200°.



Анионотропная перегруппировка кетенима (V) в азабутадиен (VI) осуществляется, по-видимому, либо по схеме четырехчленного циклического переноса (A), либо в результате атаки иона  $F^-$  на центральный атом углерода.



Перегруппировки такого типа для кетениминов не наблюдались, однако в ряду других гетерокумуленов известна изомеризация бис-(трифторметил)-кетена во фторангидрид перфторметакриловой кислоты (7, 8), установлено наличие равновесия между  $\alpha$ -бромдифенилметилизоцианатом и N-бромкарбонилдифенилкетенимином (9), предложены взаимопревращения перфторалкилизоцианатов и фторкарбонилимидоилфторидов (10, 11).

Таким образом, обнаружена новая перегруппировка N-перфторалкилкетенимина в азабутадиен, который при нагревании циклизуется во фторсодержащий изохинолин.

И.-к. спектры сняты на приборе UR-20, у.-ф. спектры на приборе «Hitachi» EPS-3T, спектры я.м.р. F<sup>19</sup> сняты на приборах «Hitachi» и «Hitachi — Perkin — Elmer R-20» (рабочая частота 56,46 Мгц) с CF<sub>3</sub>COOH в качестве внешнего эталона.

N - (перфтор-трет.-бутил)-дифенилкетенимин (III). Смесь 2,2 г изоцианата (I) и 3,5 г фосфорилида (II) в 20 мл абс. эфира оставляли при комнатной температуре на ночь в запаянной ампуле. Отфильтровывали окись трифенилфосфина, из фильтрата перегонкой в вакууме получено 2,5 г (72% от теории) III с т. кип. 118—119°/3 мм.

Найдено %: F 41,57; N 3,32  
C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>F<sub>9</sub>N. Вычислено %: F 41,60; N 3,40

И.-к. спектр: 2015 см<sup>-1</sup> (C=C=N).

1 - Перфторэтил - 1,3 - дифтор - 4,4 - дифенил - 2 - азабутадиен - 1,3 (VI). Смесь 1,6 г изоцианата (IV) и 3,3 г фосфорилида (II) в 20 мл абс. эфира оставляли при комнатной температуре на ночь в запаянной ампуле. Отфильтровывали окись трифенилфосфина (спектр я.м.р. F<sup>19</sup> фильтрата содержит сигналы только вещества VI). Из фильтрата перегонкой в вакууме получено 2,5 г (92% от теории) VI с т. кип. 116—117°/3 мм, n<sub>D</sub><sup>22</sup> 1,5218.

Найдено %: F 36,93; N 3,93  
C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>F<sub>7</sub>N. Вычислено %: F 36,86; N 3,87

И.-к. спектр: 1720 см<sup>-1</sup> (C=C), 1850 см<sup>-1</sup> (C=N). Спектр я.м.р. F<sup>19</sup> (CCl<sub>4</sub>): —38,4 м.д. (CF (a), квадруплет квадруплетов); +5,7 м.д. (CF<sub>3</sub>, дублет тройников); +16,3 м.д. (CF (b), дублет); +42,3 м.д. (CF<sub>2</sub>, дублет квадруплетов), J<sub>CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub></sub> 2,26 Гц, J<sub>CF<sub>3</sub>-CF(a)</sub> 4,52 Гц, J<sub>CF(a)-CF(b)</sub> ≈ J<sub>CF(b)-CF<sub>2</sub></sub> = 18,9 Гц.

1 - Перфторэтил - 3 - фтор - 4 - фенилизохинолин (VII). 0,8 г бутадиена (VI) нагревали при 180—200° 1 час. Получено 0,4 г (53% от теории) VII с т.пл. 100—102° из гексана.

Найдено %: C 60,07; H 2,84; F 32,98; N 4,06  
C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>F<sub>6</sub>N. Вычислено %: C 59,82; H 2,63; F 33,43; N 4,1

И.-к. спектр: 1590, 1620 см<sup>-1</sup>. Спектр я.м.р. F<sup>19</sup> (CCl<sub>4</sub>): —0,85 м.д. (CF, синглет); +2 м.д. (CF<sub>3</sub>, синглет); +28,8 м.д. (CF<sub>2</sub>, синглет).

У.-ф. спектр в гексане:  $\lambda_{\text{max}}$  224 м $\mu$  (lg $\epsilon$  4,73),  $\lambda_{\text{max}}$  283 м $\mu$  (lg $\epsilon$  3,71),  $\lambda_{\text{max}}$  296 м $\mu$  (lg 3,75),  $\lambda_{\text{max}}$  336 м $\mu$  (lg $\epsilon$  4,01). Мол. вес 341 определен масс-спектрометрически.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
24 IV 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Д. П. Дельцова, Н. П. Гамбаяни и др. Журн. орг. хим., 8, 856 (1972).
- D. H. Coop, R. N. Haszeldine et al., Chem. Commun., 1970, 456.
- H. Staudinger, J. Meyerg, Ber., 53, 72 (1920).
- G. R. Krow, Angew. Chem., 83, 455 (1971).
- J. K. Brown, K. J. Morgan, Adv. in Fluorine Chem., 4, 253 (1965).
- P. H. O'gden, J. Org. Chem., 33, 2518 (1968).
- D. C. England, C. G. Krespan, J. Am. Chem. Soc., 88, 5582 (1966).
- Yu. A. Cheburkov, I. L. Кипуран, Fluorine Chem. Rev., 1, 107 (1967).
- Л. И. Самарий, В. И. Горбатенко и др. Журн. орг. хим., 7, 2229 (1971).
- R. E. Banks, M. G. Barlow et al., J. Chem. Soc., 1965, 7203.
- F. S. Fawcett, C. W. Tullock, D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., 84, 4275 (1962).