

УДК 547.311.321.335.833

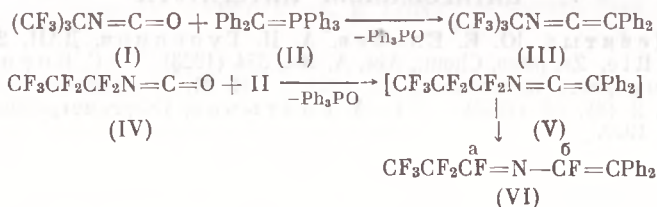
ХИМИЯ

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

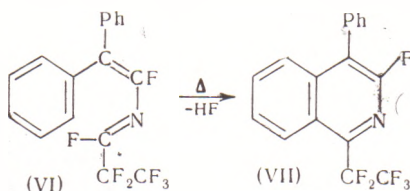
## ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОКУМУЛЕНЫ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРФТОРАЛКИЛИЗОЦИАНАТОВ С ИЛИДОМ ФОСФОРА

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

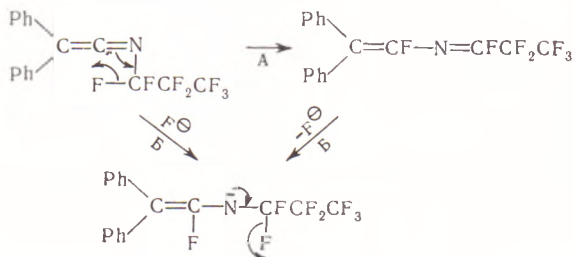
N-перфтор-трет.-бутил-дифенилкетенимин (III) получен нами по реакции Штаудингера (<sup>3, 4</sup>) взаимодействием перфтор-трет.-бутилизотиоцианата (I) с фосфорилидом (II). В отличие от изотиоцианата (I), перфторпропил-изотиоцианат (IV), имеющий подвижные α-атомы фтора, в реакции с илидом (II) дал вещество, в и.-к. спектре которого отсутствует поглощение, характерное для C=C=N-связи, а наблюдаются полосы при 1720 и 1850 см<sup>-1</sup>, характерные для фторсодержащих олефинов и азометинов (<sup>5, 6</sup>). В спектре я.м.р. F<sup>19</sup> 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 азабутадиев (VI) с перемещением подвижного α-атома фтора.



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



Анионотропная перегруппировка кетенимина (V) в азабутадиев (VI) осуществляется, по-видимому, либо по схеме четырехчленного циклического переноса (A), либо в результате атаки иона F<sup>-</sup> 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 (<sup>7, 8</sup>), установлено наличие равновесия между  $\alpha$ -бромдифенилметилизоцианатом и N-бромкарбонилдифенилкетенимом (<sup>9</sup>), предложены взаимопревращения перфторалкилизотиоцианатов и фторкарбонилимидоилфторидов (<sup>10, 11</sup>).

Таким образом, обнаружена новая перегруппировка N-перфторалкилкетенимина в азабутадиев, 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-азабутадиев-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,  $n_D^{22}$  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 (а), квадруплет квадруплетов); +5,7 м.д. (CF<sub>3</sub>, дублет триплетов); +16,3 м.д. (CF (б), дублет); +42,3 м.д., (CF<sub>2</sub>, дублет квадруплетов),  $J_{CF_3-CF_2}$  2,26 гц,  $J_{CF_3-CF(a)}$  4,52 гц,  $J_{CF(a)-CF(b)} \simeq J_{CF(b)-CF_2} = 18,9$  гц.

1-Перфторэтил-3-фтор-4-фенилизизохинолин (VII). 0,8 г бутадиев (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:  $\lambda_{\max}$  224 мμ (lgε 4,73),  $\lambda_{\max}$  283 мμ (lgε 3,71),  $\lambda_{\max}$  296 мμ (lg 3,75),  $\lambda_{\max}$  336 мμ (lgε 4,01). Мол. вес 344 определен масс-спектрометрически.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
24 IV 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. П. Дельцова, Н. П. Гамбарян и др. Журн. орг. хим., 8, 856 (1972).  
<sup>2</sup> D. H. Coe, R. N. Haszeldin et al., Chem. Commun., 1970, 456. <sup>3</sup> H. Staudinger, J. Meuer, Ber., 53, 72 (1920). <sup>4</sup> G. R. Krow, Angew. Chem., 83, 455 (1971).  
<sup>5</sup> J. K. Brown, K. J. Morgan, Adv. in Fluorine Chem., 4, 253 (1965). <sup>6</sup> P. H. Ogden, J. Org. Chem., 33, 2518 (1968). <sup>7</sup> D. C. England, C. G. Krespan, J. Am. Chem. Soc., 88, 5582 (1966). <sup>8</sup> Yu. A. Cheburkov, I. L. Knunyans, Fluorine Chem. Rev., 1, 107 (1967). <sup>9</sup> Л. И. Самарай, В. И. Горбатенко и др. Журн. орг. хим., 7, 2229 (1971). <sup>10</sup> R. E. Banks, M. G. Barlow et al., J. Chem. Soc., 1965, 7203. <sup>11</sup> F. S. Fawcett, C. W. Tullock, D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., 84, 4275 (1962).