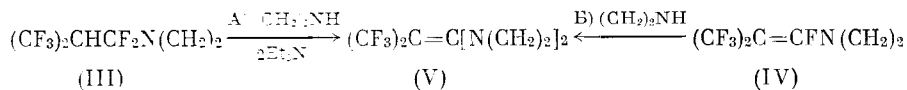


Р. Г. КОСТЯНОВСКИЙ, З. Е. САМОЙЛОВА, М. ЗАРИПОВА,
А. П. ПЛЕШКОВА

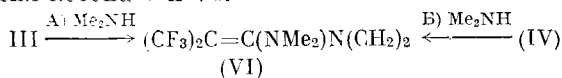
**РЕАКЦИИ ЭТИЛЕНИМИНА С ПЕРФТОРИЗОБУТИЛЕНОМ
И ЭФИРАМИ α -ГИДРОГЕКСАФТОРИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 2 VII 1974)

Ранее сообщалось о характерной особенности поведения этилениминов в реакции с перфторизобутиленом ⁽¹⁾. В отличие от обычных вторичных аминов, образующих с перфторизобутиленом исключительно продукты винильного замещения, этиленимины дают только предельные аддукты. Объяснение этого снижением электронодонорной способности этилениминового азота ^(1, 2) подтверждается тем, что и с другими низкоосновными вторичными аминами в этой реакции получают также только предельные продукты присоединения (дипропаргиламин ^(3, 4), метоксиметиламин(I) ⁽⁴⁾ и 3,3-диметилдiazиридин(II), табл. 1). Однако в ⁽⁵⁾ было описано образование только непредельного продукта винильного замещения при взаимодействии перфторизобутилена с 2 молями этиленимина. Для выяснения этого противоречия вновь исследована реакция этиленимина с перфторизобутиленом и изучены свойства продуктов. Этилениминовые аддукты, например III, образуются как при добавлении имиона к перфторизобутилену, так и после пропускания последнего в двукратный избыток имиона в эфире и не изменяются при обработке такими основаниями, как триэтиламин, диметиламин и 1,4-дизабицикло-(2.2.2)-октан в эфире. Дегидрофторирование аддукта III с образованием IV удается осуществить под действием измельченного КОН в эфире (кипячение 2 часа). Соединение IV отличается от продукта, которому в ⁽⁵⁾ приписана та же структура (табл. 1). При воспроизведении этой работы показано, что за IV принималась смесь III и V (табл. 1). Индивидуальное соединение V получено реакциями А) и Б):



Таким образом, данные ⁽⁵⁾ ошибочны и в реакции этиленимина с перфторизобутиленом действительно не образуется продукт винильного замещения ⁽¹⁻⁴⁾. При этом под действием избытка слабого основания (этиленимин) медленно, а сильного (триэтиламин или диметиламин) — быстро образуется промежуточный непредельный продукт IV, который с избытком достаточно сильного нуклеофила дает в конце концов аминали бис-трифторметил-кетена V и VI:



Подобные V и VI симметричные и несимметричные аминали получены реакциями перфторизобутилена и перфторизобутиениламинов с обычными вторичными аминами ⁽⁶⁾, т. е. конечные продукты реакции перфторизобутилена с избытком вторичного амина сходны для этиленимина и обычных вторичных аминов. В последнем случае результат реакции контролируется стерическими факторами. Так, с триацетонамином перфторизо-

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С (мм)	n_D^{20}	ν , см ⁻¹	Я.м.р. ¹ δ , м.д. J, Гц
I. (CF ₃)CHCF ₂ N(Me)OMe	64	50(60)	1,3225	—	2,7(MeN), 3,55(MeO), 4,0(CH); J 7,9(HCCF ₃), 12,5(HCCF ₂). —15,3(CF ₃), 21,0(CF ₂); J 12,5(CF ₂ CF ₃).
II. (CF ₃)CHCF ₂ NNHCMe ₂	62	24(1) т. пл. 26	1,3520	—	1,41; 1,48(Me ₂ C), 2,27(NH), 3,53(CH); J 2,4(MeCNCF), 8,4(HCCF ₃), 8,0; 10,4(HCCF ₂). —17,4(CF ₃), 5,39; 5,73(CF ₂); J 23,2(CF ₂ CF ₂).
III. (CF ₃) ₂ CHCF ₂ N(CH ₂) ₂ (1)	53	43(60)	1,3250	3035(CH ₂)	2,1(CH ₂ N), 3,73(CH); J 8,25(HCCF ₃ =HCCF ₂). —15,7(CF ₃), 9,7(CF ₂). J 10,2(CF ₃ CF ₂).
IV. (CF ₃) ₂ C=CFN(CH ₂) ₂ ²	70	60(50)	1,3622	1670(C=C) 3035(CH ₂)	2,47(CH ₂ N); J 4,9(CH ₂ NCF), 0,6(CH ₂ NCCCF ₃). —21,2(CF ₃); J 9,0(CF ₃ CF=CF ₂ CF ₂); —19,7(CF ₃); J 25,0(CF ₃ CF), —11,9(CF).
V. (CF ₃) ₂ C=C[N(CH ₂) ₂] ₂ ³	A 46 B 90	т. пл. 54	—	1600(C=C) 3090(CH ₂)	2,3(CH ₂ N). —25,7(CF ₃).
VI. (CF ₃) ₂ C=C(NMe ₂)N(CH ₂) ₂	A 38 B 51,5	55(1)	1,4322	1570(C=C)	2,4(CH ₂ N), 3,1(CH ₃ N), —22,3(CF ₃); J 0,9(CF ₃ CCNCH ₃).
VII. (CF ₃) ₂ C=C(OMe)N(CH ₂) ₂ ⁴	21,3	40(1)	1,3950	1620(C=C) 3090(CH ₂)	2,3(CH ₂ N), 3,8(MeO). —27(CF ₃); J 0,75(CF ₃ CCNCH ₂). —23,5(CF ₃); J(10,4(CF ₃ CF ₃).
VIII. (CF ₃) ₂ CHCF=NCH ₂ CH ₂ OCOCF ₃	21	55(14)	1,3330	—	3,8(CH ₂ N), 3,96(CH), 4,5(CH ₂ O). —67,4(CF), —13,4(CF ₃); J 12,6(FCH), 7,2(CF ₃ CH=CF ₃ CCF).
IX. (CF ₃) ₂ CHCONHCH ₂ CH ₂ F	38	т. пл. 133—134,5	—	1685(C=O) 3350(NH)	3,54(NCH ₂), 3,68(NH), 4,46(FCH ₂), 4,5(CH); I 7,9(HCCF ₃), 4,5(CH ₂ NH), 27,0(NCH ₂ F), 47,7(CH ₂ F), 5,0(CH ₂ CH ₂).
X. MeOOCCH(CF ₃)CF ₂ N(CH ₂) ₂	15	33—35(1)	1,3740	—	1,9(CH ₂ N), 3,7(MeO), 3,9(CH). —14,6(CF ₃), 13,0(CF ₂); J 8,9(HCCF ₂), 11,3(HCCF ₂ —CF ₃ CF ₂).
XI. MeOOC(CF ₃)C=C[N(CH ₂) ₂] ₂	33,3	85—87(1)	1,4910	1550(C—C) 1750(C—O) 3050(CH ₂)	2,4(CH ₂ N), 3,65(MeO). —25,7(CF ₃).
XII. EtOOCCH(CF ₃)CF ₂ N(CH ₂) ₂	27,5	48(1)	1,3863	1760(C=O) 3090(CH ₂)	1,3(CH ₃), 2,0(CH ₂ N), 3,9(CH). —14,0(CF ₃), 13,4(CF ₂); J 7,4(CH ₃ CH ₂), 8,9(HCCF ₃), 11,0(HCCF ₂ =CF ₃ CF ₂).
XIII. EtOOC(CF ₃)C=C[N(CH ₂) ₂] ₂	28,7	83(1)	1,4845	1550(C=C) 1760(C=O) 3090(CH ₂)	1,2(CH ₃), 2,3(CH ₂ N), 4,0(CH ₂ O). —26,6(CF ₃); J 7,0(CH ₃ CH ₂).
XIV. (MeOOC) ₂ C=C[N(CH ₂) ₂] ₂	39	т. пл. 96—97	—	1540(C=C) 1725(C=O) 3090(CH ₂)	2,23(CH ₂ N), 3,66(MeO).

¹H(60 Мгц, в CCl₄ от ГМДС), ¹⁹F(56,46 Мгц, в CCl₄ от CF₃COOH).

² Продукт, описанный в (6) как IV, (выход 70%, т. кип. 50° (42 мм), n_D^{20} 1,3361, найдено %: F 58,00 N 6,50) соответствует смеси III (вычислено %: F 62,52 N 5,76) и V (вычислено %: F 46,31 N 11,38), содержащей ~ 14 мол. % V. В условиях (6) получена фракция (т. кип. 42,5° (46 мм), n_D^{20} 1,3310), в которой III и V идентифицированы по спектрам я.м.р. Параметры я.м.р. аналога IV (CF₃)₂C=CFNMe₂: 2,9(Me₂N); J 2,5(MeNCF), ~ 6,5(MeNCCCF₃), —24,2(CF₃); J 8,8(CF₃CCF), —22,5(CF₂); J 22(CF₃CCF), 8,8(CF₃CF₂), —16,0(CF).

³ Возгоняется при 50° (1 мм). Параметры п.м.р. аналога V (CF₃)₂C=C(NMe₂)₂: 2,59 и уширенный 2,82(Me₂N). —24,0(CF₃).

⁴ Лит. данные (*): т. кип. 49—50° (3 мм), n_D^{20} 1,3905. В реакционной смеси наряду с VII зарегистрировано соединение (CF₃)₂CHC(OMe)[N(CH₂)₂]₂ 1,78(CH₂N), 3,47(MeO), 4,0(CH). —16,8(CF₃); J 9(CF₂CH).

бутилен не реагирует (в запаянной ампуле при 20° 16 час.), а с избытком диэтиламина дает только перфторизобутирил диэтиламин⁽⁶⁾. Со слабым нуклеофилом (MeOH) соединения III и IV не реагируют (кипячение в эфире 15 час). Ожидаемый при этом продукт VII получен через метилперфторизобутириловый эфир⁽⁷⁾ и идентифицирован с продуктом, синтезированным через метил-β-гидроперфторизобутириловый эфир⁽⁸⁾.

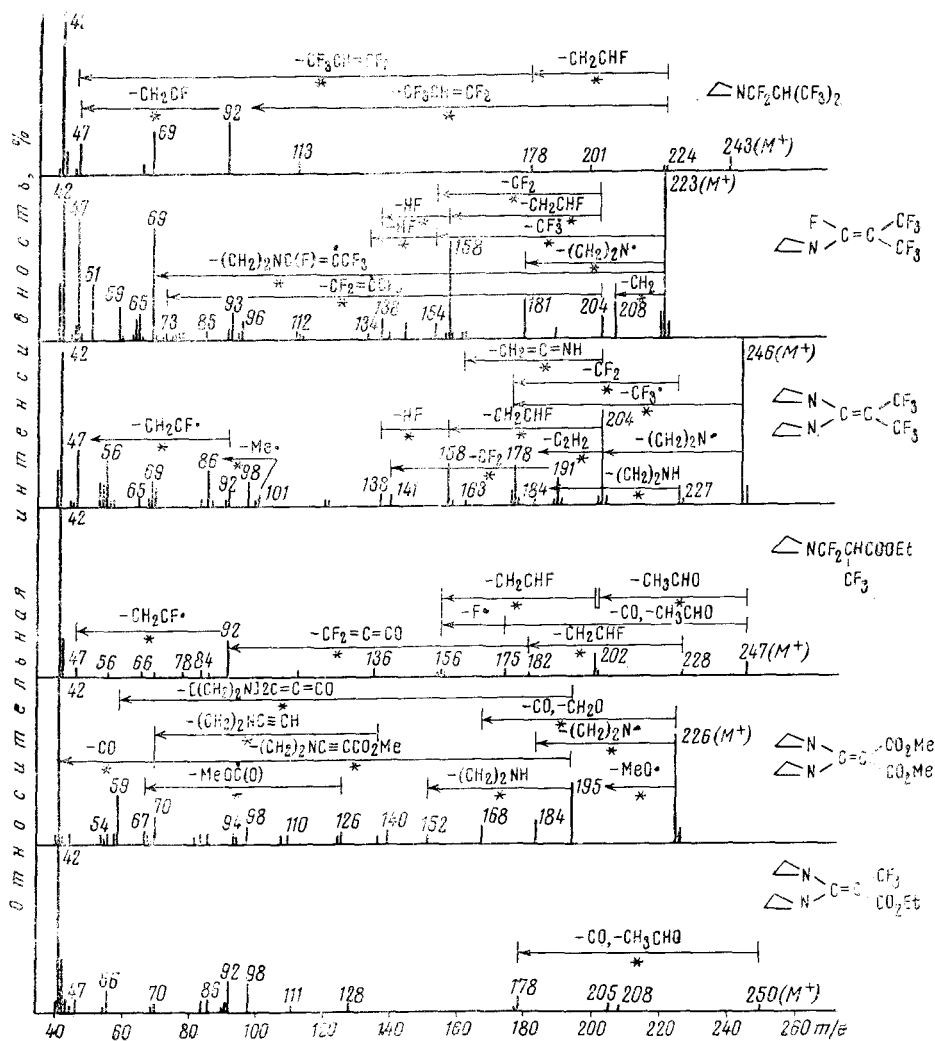
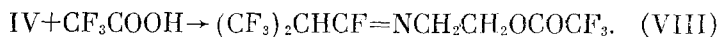


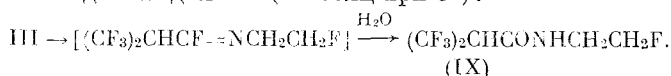
Рис. 1

Попытки изомеризации IV и V в пирролины-1 подобно β-этилениминовинилкетонам⁽⁹⁾ оказались безуспешными. Соединение V не изменяется под действием избытка этиленмина и при нагревании с каталитическим количеством CF₃COOH (75 час. при 100° в Rh₂O). Продукт IV осмоляется при кипячении с KJ в ацетоне и не изменяется при кипячении с Me₂SO₄ в CCl₄ и после нагревания в запаянной ампуле (5 час. при 175°) в чистом виде, а также в присутствии каталитических количеств BF₃·OEt₂ или CF₃COOH. С эквивалентным количеством CF₃COOH в эфире IV реагируют по схеме:

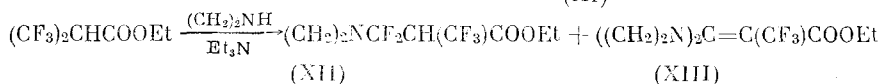
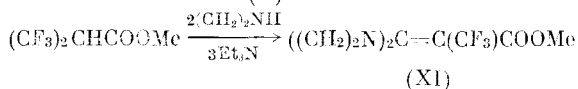
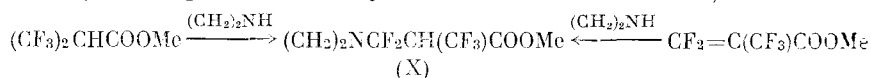


Известны подобные превращения предельных аддуктов этилениминов с фторолефинами под действием CF₃COOH⁽¹⁰⁾, MeONa и при хране-

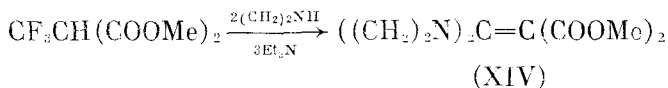
нии (¹¹). Аналогичная описанной в (¹¹) изомеризация (наряду с полимеризацией) наблюдается для III (1 месяц при 0°):



Реакцией этиленimina с перфторметакрилатами непосредственно или в условиях дегидрофторирования (¹²) с α -гидрогексафторизобутиратами нами получены предельные аддукты X, XII и амины XI, XIII:



При взаимодействии этиленimina с эфиром трифторметилмалоновой кислоты (¹²) получен только аминаль бис-(карбметокси)-кетена XIV



Таким образом, реакция этиленimina с перфторизобутиленом и эфирами перфторметакриловой и дифторметилмалоновой кислот (непосредственно или с промежуточно образующимися при дегидрофторировании) имеет общий характер.

Следует отметить некоторые особенности полученных продуктов. В диазиридиновом аддукте II значительно заторможена инверсия азота по сравнению с 2,2-диметилениминным аналогом (¹). В спектрах я.м.р. II наблюдается неэквивалентность метильных групп цикла, стереоспецифическое спин-спиновое взаимодействие протонов одной метильной группы с одним атомом фтора группы CF_2 и геминальная неэквивалентность атомов фтора этой группы. При переходе от VI к VII снижается суммарный +M-эффект заместителей, что приводит к затруднению вращения по связи $\text{C}=\text{C}$ и появлению неэквивалентности CF_2 -группы (табл. 1). В случае $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{N}(\text{CH}_2)_5$ (⁶) подобный эффект обусловлен, по-видимому, стерическими препятствиями для сопряжения аминогруппы с активированной кратной связью.

В масс-спектрах полученных продуктов (рис. 1) наблюдаются характерные различия, обнаруженные ранее для сходных предельных и ненасыщенных соединений (¹³).

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. G. Kostyanovsky, Z. E. Samoylova, I. I. Tchervin, Tetrahedron Letters, 1968, 3025. ² Р. Г. Костяновский, З. Е. Самойлова, И. И. Червин, ДАН, т. 186, 835 (1969).
- ³ Р. Г. Костяновский, В. М. Быстров и др., ДАН, т. 188, 137 (1969). ⁴ Р. Г. Костяновский, З. Е. Самойлова, И. И. Червин, V Международн. симпозиум по химии фтора. Тез. докл., «Наука», 1969, стр. 45. ⁵ И. Н. Сорочкин, М. А. Белавенцев, В. В. Лукьянов, А. Н. Липатов, Авт. свид. № 216698, Бюлл. № 15, 29 (1968). ⁶ Ю. В. Зейфман, В. В. Тюленева, И. Л. Кнуляню, ДАН, т. 201, 1359 (1971).
- ⁷ Сплетзы фторорганических соединений, под ред. И. Л. Кнуляню и Г. Г. Яковсона, М., 1973, стр. 49.
- ⁸ М. А. Белавенцев, И. Н. Сорочкин и др., Авт. свид. № 213826, Бюллетень № 11, 25 (1968). ⁹ H. W. Whitlock, G. L. Smith, Tetrahedron Letters, 1965, 1389; J. Am. Chem. Soc., v. 89, 3600 (1967). ¹⁰ K. F. Thom, N. P. Sweeney, J. J. McBrady, J. Heterocycl. Chem., v. 6, 667 (1969). ¹¹ Р. Г. Костяновский, З. Е. Самойлова, В. Г. Пеганов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 201. ¹² И. Л. Кнуляню, С. Т. Кочарян и др., ДАН, т. 165, 827 (1965). ¹³ М. В. Урушадзе, Е. Г. Абдуганиев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 176.