

УДК 547.312.321.413

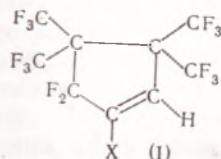
ХИМИЯ

Н. И. ДЕЛЯГИНА, Е. И. МЫСОВ, Б. Л. ДЯТКИН, академик И. Л. КНУНЯНЦ

НЕОЖИДАННАЯ РЕАКЦИЯ МЕЖДУ ПЕРФТОРИЗОБУТИЛЕНОМ,
ФТОРИДОМ ЦЕЗИЯ И ГАЛОФОРМАМИ

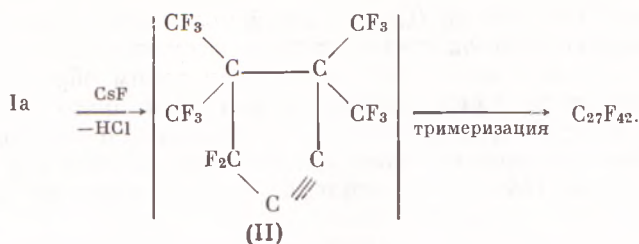
Ранее было показано, что перфтортрет.-бутиларион $(CF_3)_3C^-$, генерируемый из $(CF_3)_2C=CF_2$ и CsF в апротонных диполярных растворителях, способен замещать атом галогена при атоме углерода на $(CF_3)_3C$ -группу (1-3). Пытаясь распространить эту реакцию, мы исследовали взаимодействие системы $(CF_3)_2C=CF_2 + CsF$ с рядом геминальных полигалогенпроизводных — $C_6H_5CHCl_2$, $C_6H_5CCl_3$, $(C_6H_5)_2CCl_2$, CCl_4 и $CHCl_3$. Несмотря на варьирование условий, ни одно из перечисленных веществ не удалось ввести в реакцию, за исключением хлороформа, который экзотермически реагировал с перфторизобутиленом и фтористым цезием в диглиме или других подобных растворителях. Результат оказался неожиданным: был выделен перфторуглерод $C_{27}F_{42}$, что побудило нас более подробно изучить эту реакцию, а также исследовать соответствующие реакции с бромформом и иодоформом.

Взаимодействие $(CF_3)_2C=CF_2$ с CsF и $CHCl_3$, помимо перфторуглерода $C_{27}F_{42}$, дает 2-Н-2-трифторметилперфторпропан (моногидроперфторизобутан) $(CF_3)_3CH$, CCl_4 и вещество состава $C_9HF_{14}Cl$. Реакция с $CHBr_3$ привела к $(CF_3)_3CH$, CBr_4 и веществу $C_9HF_{14}Br$. В случае CHJ_3 было получено вещество $C_9HF_{14}J$, наряду с $(CF_3)_3CH$ и перфтортрет.-бутилиодидом $(CF_3)_3CJ$. Перфторуглерода $C_{27}F_{42}$ в случае $CHBr_3$ и CHJ_3 выделено не было.

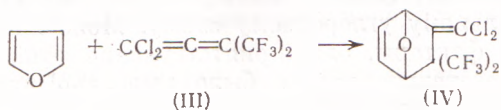


a) X = Cl; b) X = Br; c) X = J.

Два обстоятельства весьма существенны для выяснения картины этой реакции. Во-первых, все соединения состава $C_9HF_{14}X$, где $X = Cl, Br$ или J , имеют аналогичные и.-к. спектры, масс-спектры и спектры я.м.р. ^{19}F и п.м.р., откуда следует, что все они имеют одну и ту же структуру. Эти спектральные данные в сочетании с данными двойного ядерного магнитного резонанса $F-F$ однозначно показывают, что эти вещества представляют собой 3,3-дифтор-2-галоген-4,4,5,5-тетраakis-(трифторметил)-циклопент-1-ены (I, а — с). Во-вторых, нельзя не заметить, что перфторуглерод $C_{27}F_{42}$ — утроенный фрагмент C_9F_{14} , который может быть получен отнятием галогеноводорода от соединений типа I. Логично предположить, что перфторуглерод $C_{27}F_{42}$ является тримером 3,3-дифтор-4,4,5,5-тетраakis-(трифторметил)-циклопент-1-ина (II). Действительно, методом г.ж.х. удалось показать, что при действии CsF в диглиме на циклопентен (Ia) образуется перфторуглерод $C_{27}F_{42}$; фтористый цезий выступает как дегидрохлорирующий агент.

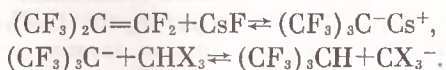


Совершенно очевидно, что «строительным материалом» для пятичленных циклов, лежащих в основе структур соединений I и перфторуглерода $\text{C}_{27}\text{F}_{42}$, служат две молекулы перфторизобутилена и одна молекула галоформа. Для того чтобы пролить свет на возможный путь образования этих циклов, была сделана попытка перехватить активные промежуточные частицы, принимающие участие в процессе; с этой целью реакция $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$, CsF и CHCl_3 была проведена в присутствии циклогексена, стирола и фурана. В последнем случае с неплохим выходом был получен 5-дихлорметил-6,6-бис-(трифторметил)-7-оксабицикло[2.2.1]гепт-2-ен (IV) — дильс-альдеровский аддукт фурана и 1,1-дихлор-3,3-бис-(трифторметил)-аллена (III).



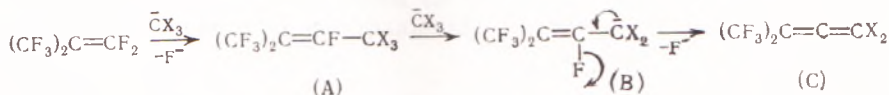
С циклогексеном и стиролом промежуточных частиц зафиксировать не удалось (если не считать того, что с циклогексеном были получены следы дихлорноркарана). Следует также отметить, что CHCl_3 не подвергается изменениям при обработке CsF в диглиме в тех условиях, в которых происходит его реакция с перфторизобутиленом.

Учитывая сказанное, можно сделать вывод, что главной активной частицей этой реакции является тригалогенметильный анион, образование которого происходит, по-видимому, в результате обмена между перфтор-трет.-бутиланионом и галоформом:



Этим объясняется и получение моногидроперфторизобутана $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$.

Далее можно представить ряд превращений, последовательность которых приводит к 1,1-дигалоген-3,3-бис-(трифторметил)-алленам (С). Тригалогенметильный анион реагирует с перфторизобутиленом по обычной схеме «винильного замещения», давая 1,1,1-тригалоген-3-трифторметил-перфторбут-2-ен (А), который взаимодействует с тригалогенметильным анионом с образованием аниона (В) и тетрагалогенметана; элиминирование фторид-иона из аниона (В) приводит к аллену (С) (в случае $\text{X}=\text{Cl}$ это идентифицированное соединение III).

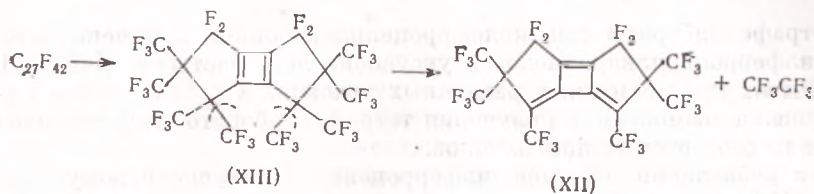


Таким образом находит объяснение образование CCl_4 и CBr_4 . В случае же реакции с CH_3 образуется $(\text{CF}_3)_3\text{CJ}$ вследствие иодирования аниона $(\text{CF}_3)_3\text{C}^-$ действием полииодсоединений.

Аллен (С) представляет собой продукт взаимодействия одной молекулы перфторизобутилена с молекулой галоформа, причем молекула перфторизобутилена уже потеряла два атома фтора, входившие в состав CF_2 -группы.

ры (XI) такой переход невозможен, потому что образующийся бензол должен был бы содержать пятичленный мостик, связывающий два пара-положения.

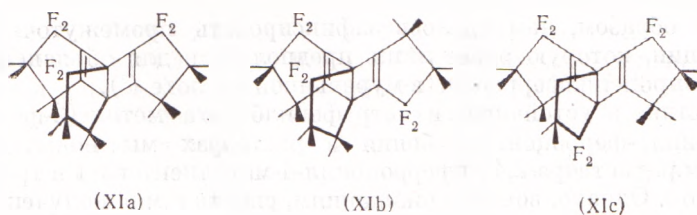
Оказалось, что перфторуглерод $C_{27}F_{42}$ довольно устойчив при нагревании в запаянной стеклянной ампуле. Только при 270–290°С происходит превращение его, за несколько часов практически количественное, в 3,3,10,10-тетрафтор-4,4,5,8,9,9-гексакис-(трифторметил)-трицикло-[5.3.0.0]-1,5,7-декатриен (XII) и гексафторэтан. По-видимому, происходит рекомбинация циклопентиновых фрагментов с образованием димера — циклобутадиена (XIII), который стабилизируется путем элиминирования двух трифторметильных групп.



Такого рода глубокое превращение, а не изомеризация в соединение бензольного типа, едва ли может быть объяснено, исходя из структур VIII, IX и X.

Элиминирование трифторметильных групп происходит в виде свободных трифторметильных радикалов, о чем свидетельствует образование CF_3Br при реакции в присутствии брома и CF_3J — в присутствии йода. В последнем случае образуется также C_2F_6 , так как йод менее эффективный перехватчик свободных радикалов, чем бром. Соединение XII с йодом не реагирует; с бромом же, по данным г.ж.х.-масс-спектрометрии, в небольшом количестве образуется продукт замещения одной из трифторметильных групп на атом брома.

Приведенные данные позволяют считать, что перфторуглерод $C_{27}F_{42}$ представляет собой тример циклопентина (II), построенный по типу XI. Учитывая несимметричность циклопентина (II) и возможность различной ориентации пятичленных колец при образовании тримера, можно рассматривать три структуры типа XI:



Для выбора между ними нет оснований; хотя во всех исследованных случаях это вещество проявляло себя как хроматографически однородное, не исключено, что оно является смесью соединений XIa — с. Структура типа XI согласуется со спектральными характеристиками перфторуглерода $C_{27}F_{42}$

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. И. Делягина, Е. Я. Первова, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 376. ² Н. И. Делягина, Е. Я. Первова и др., Журн. орг. хим., т. 8, 851 (1972). ³ N. I. Delyagina, B. L. Dyatkin et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 456.