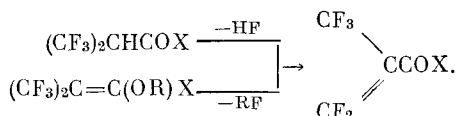


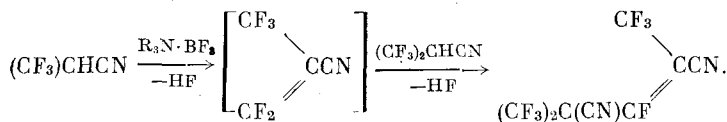
Академик И. Л. КНУНЯНЦ, Н. П. АКТАЕВ, Н. П. СЕМЕНОВ,
Г. А. СОРОЛЬСКИЙ

ПЕНТАФТОРМЕТАКРИЛОНИТРИЛ

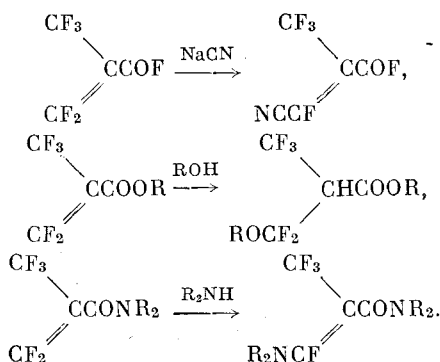
Известно, что общими методами получения производных пентафтор-метакриловой кислоты являются дегидрофторирование соответствующих производных α -гидрогексафторизомаасляной кислоты (¹⁻³) и разложение алкоксисодержащих полифторизобутиленов в присутствии кислот Льюиса (⁴⁻⁶):



Этими способами были получены фторацетид, метиловый и этиловый эфиры, диметил- и диэтиламиды; синтез пентафторметакрилонитрила до настоящего времени не описан. Попытки дегидрофторирования α -гидрогексафторизобутиронитрила не привели к успеху: при обработке последнего третичными аминами образуется смесь олигомеров, а при использовании комплекса триэтиламина с трифторидом бора был получен продукт взаимодействия обоих нитрилов — насыщенного и ненасыщенного (⁶):

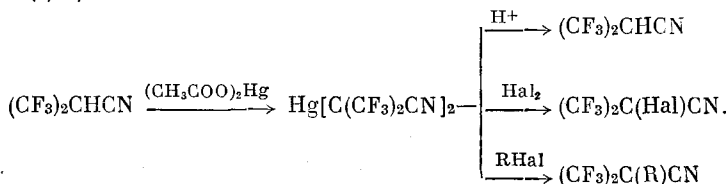


Такая трактовка этой реакции определяется тем, что все известные производные пентафторметакриловой кислоты энергично взаимодействуют с нуклеофильными реагентами: при этом имеет место либо присоединение реагента к кратной связи, либо замещение терминального атома фтора (^{3, 6-8}):

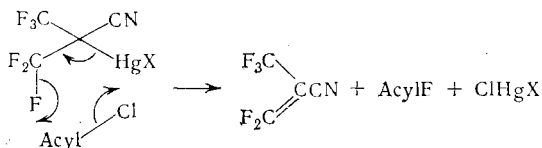


Ясно, что получение пентафторметакрилонитрила в присутствии веществ основного характера принципиально невозможно; его синтез может быть осуществлен только тогда, когда все исходные реагенты являются электрофилами. В настоящей работе для этой цели использовалась бис-(α -циангексафторизопропил)-ртуть, легко получаемая меркурированием α -гидрогексафторизобутиронитрила и характеризующаяся способ-

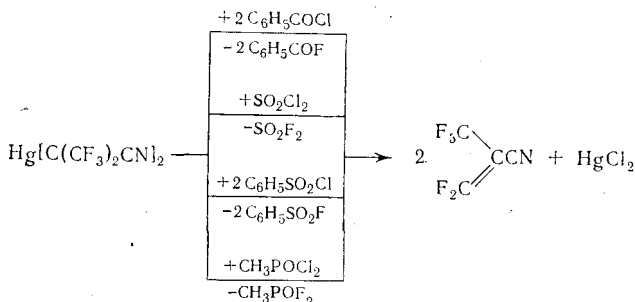
постью к реакциям с минеральными кислотами, галогенами и алкилгалогенидами (9, 10):



Предполагалось, что при нагревании этого ртуторганического соединения с ацилгалогенидами также будет иметь место демеркурирование, но при этом введение объемной ацильной группировки в α -положение нитрила окажется невозможным по стерическим соображениям; в связи с этим должно осуществляться не замещение атома ртути, а элиминирование фрагментов фторида ртути по пуш-пульному механизму:



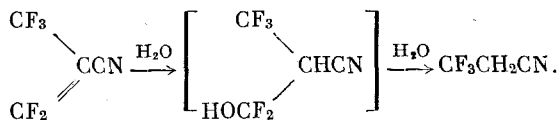
Действительно, при нагревании бис-(α -циангексафторизопропил)-ртути с бензоилхлоридом (100–120°), сульфурилхлоридом (80–100°), бензолсульфохлоридом (140–160°) или метилфосфонилдихлоридом (90–100°) наблюдается энергичная реакция, сопровождающаяся образованием пентафторметакрилонитрила и соответствующего ацилфторида, выделяемых фракционированием:



Выход пентафторметакрилонитрила в этих реакциях составляет 55–75%. Препарат представляет собой бесцветную подвижную жидкость с т. кип. 59°, d_4^{20} 1,4329 и n_D^{20} 1,3039.

Найдено %: С 30,41; N 8,80; F 60,89
 C_4NF_5 . Вычислено %: С 30,58; N 8,91; F 60,51

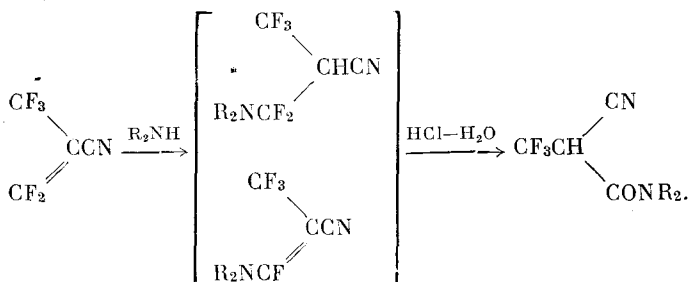
Полученное соединение дымит на влажном воздухе, а при реакции с водой образует β, β -трифторпропионитрил:



Выход 92%; т. кип. 92°, d_4^{20} 1,2640 и n_D^{20} 1,3060.

Найдено %: С 32,82; Н 1,64; N 12,64; F 52,58
 $\text{C}_3\text{H}_2\text{NF}_3$. Вычислено %: С 33,08; Н 1,64; N 12,86; F 52,22

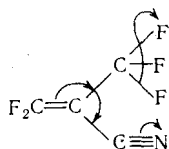
Взаимодействие со спиртами имеет место даже при -70° ; в случае метанола (или этанола) образуется смесь двух продуктов (данные г.ж.х.). При реакции пентафторметакрилонитрила с диэтиламино в эфирном растворе при -30° также образуется смесь веществ, при обработке которой соляной кислотой удалось выделить диэтиламидонитрил трифторметилмалоновой кислоты:



Выход 83%; т. пл. 54° (из CCl_4).

Найдено %: С 46,36; Н 5,04; N 13,33; F 27,80
 $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{F}_3$. Вычислено %: С 46,18; Н 5,28; N 13,46; F 27,41

Пентафторметакрилонитрил инертен к безводным хлористому и бромистому водородам (до 150°), к хлору и бромю (до 120°). Все рассмотренные свойства свидетельствуют о чрезвычайно высокой электрофильности этого ненасыщенного нитрила, что является следствием следующего распределения электронной плотности в его молекуле.

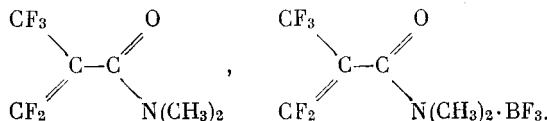


Дополнительное подтверждение сильной поляризации кратной связи следует из сопоставления спектров я.м.р. ^{19}F пентафторметакрилонитрила и соединений близких структурных типов (табл. 1). Так, в случае N,N-ди-

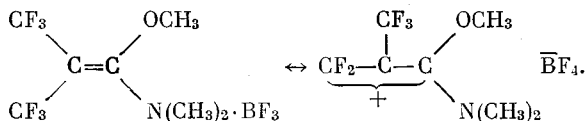
Таблица 1
 Спектры я.м.р. ^{19}F

Соединение	CF_3		CF_2	
	сигнал	δ , м.д.	сигнал	δ , м.д.
	Мультиплет	-18,5	Мультиплет	-2,2
	»	-20,5	»	-13,5
	»	-20,8	»	-23,8
	2 дублета	-17,0	2 квартета	-20,0
	Триплет	-11,7	—	—
	Дублет	-8,3	—	—

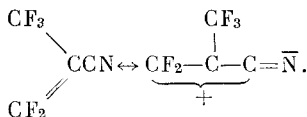
метилпентафторметакрилоамида и его аддукта с трифторидом бора сигналы химических сдвигов CF_3 -группировок характеризуются меньшими значениями м.д. по сравнению с сигналами CF_2 -группировок ($\Delta\delta$ составляет, соответственно, $-16,3$ и $-7,0$ м.д.), что строго соответствует молекулярным структурам этих веществ (^{5, 6}):



Принципиально иным является спектр аддукта 1-метокси-1-диметиламиногексафторизобутилена с трифторидом бора: сигналы химических сдвигов CF_3 - и CF_2 -группировок как бы «поменялись» местами: $\Delta\delta$ составляет $+2,8$ м.д.; это было объяснено тем, что рассматриваемый аддукт является солью мезомерного катиона (^{5, 6}):



Оказалось, что подобный спектр характерен и для пентафторметакрилонитрила: $\Delta\delta$ составляет $+3,0$ м.д. По-видимому, π -электроны кратной связи этого соединения делокализованы и само соединение в жидком состоянии представляет собой биполярный ион, катионный центр которого мезомерен:



Сопоставление спектров всех известных производных пентафторметакриловой кислоты и их отношения к нуклеофильным реагентам позволяет заключить, что наибольшей электрофильностью характеризуется нитрил этой кислоты, впервые описанный в настоящей работе.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1573. ² И. Л. Кнунянц, Ю. А. Чебурков и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1031. ³ D. C. England, L. Solomon, C. G. Krespan, Polymer Preprints, v. 12, 504 (1971); J. Fl. Chem., v. 3, 63 (1973). ⁴ И. Л. Кнунянц, Е. Г. Абдуганиев и др., Авт. свид. СССР 379 576, 26.4.1972–20.4.1973; Бюлл. изобр. СССР, № 20, 20.4.1973. ⁵ И. Л. Кнунянц, Е. Г. Абдуганиев и др., Tetrahedron, v. 29, 595 (1973). ⁶ Е. Г. Абдуганиев, Дисс. ИХЭОС АН СССР, М., 1974. ⁷ D. C. England, C. G. Krespan, J. Fl. Chem., v. 3, 91 (1973). ⁸ Е. Г. Абдуганиев, Э. А. Аветисян и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 392. ⁹ Н. П. Актаев, К. П. Бугин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 636. ¹⁰ И. Л. Кнунянц, Н. П. Актаев и др., ДАН, т. 219, 113 (1974).