

УДК 547.288.3

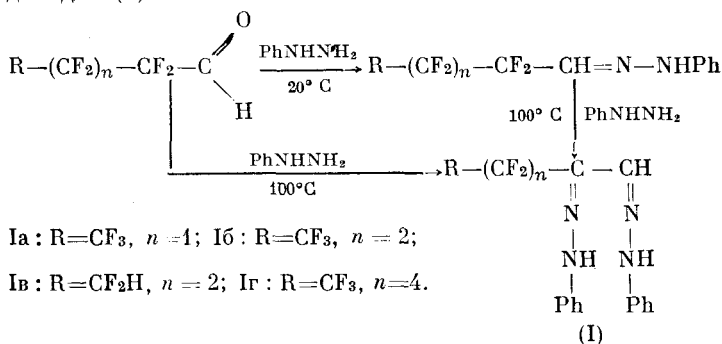
ХИМИЯ

Академик И. Л. КНУНЯНЦ, М. Д. БАРГАМОВА

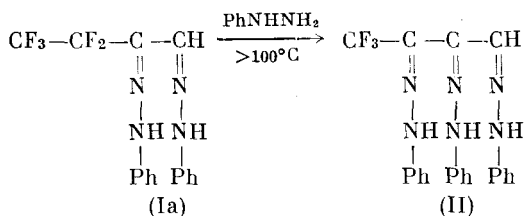
НОВАЯ РЕАКЦИЯ ПЕРФТОР- И ω -ГИДРОПЕРФТОРАЛЬДЕГИДОВ

При исследовании свойств перфторальдегидов и их производных возможность атаки α -CF₂-группы с элиминированием атомов фтора никогда не обсуждалась. Предположение о подвижности атомов фтора из-за сильной электроотрицательности альдегидной группы вряд ли явилось бы оправданным. Однако подвижность атомов фтора CF₂-группировок производных перфторальдегидов не могла считаться исключенной.

Действительно, результаты настоящего исследования показали, что фенилгидразоны перфтор- и ω -гидроперфторальдегидов легко реагируют с фенилгидразином, образуя бис-(фенилгидразоны) соответствующих α -кетальдегидов (I).



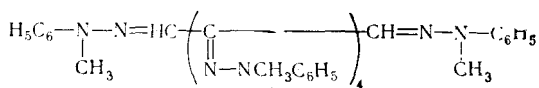
В более жестких условиях происходит полное замещение атомов фтора всех дифторметиленовых групп. Так перфторбутаналь или его гидрат вначале образует бис-(фенилгидразон)-перфторэтилглиоксаль (Ia), который может быть выделен в индивидуальном состоянии с выходом 93%, далее с избытком фенилгидразина образуется трис-(фенилгидразон)-трифтор-ацетилглиоксаль (II)



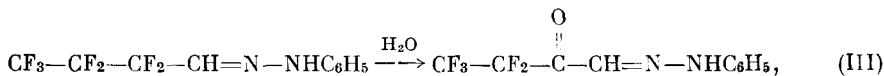
По-видимому электронная плотность азометиновой группы, соседней с дифторметиленовой группой, достаточна для оподвиживания ее двух атомов фтора, но не трех атомов конечной трифторметильной группы перфторальдегидов.

Полученные бис- и трис-(гидразоны) являются своеобразными фтор-замещенными аналогами так называемых «алказонов», образующихся действием несимметричного метилфенилгидразина на пентозы и гексозы, где в результате последовательного окисления метилфенилгидразином группи-

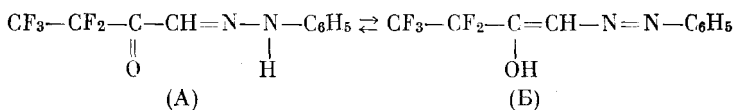
ровок $-\text{CH}(\text{OH})-$ образуются вначале кетопроизводные, а затем и гидразоны. Так из гексоз были получены гексазоны (1)



Подвижность атомов фтора α -дифторметиленовой группировки фенилгидразонов перфторальдегидов ярко проявляется также при обработке фенилгидразона перфторбутаналь водным раствором бикарбоната натрия, причем образуется фенилгидразон пентафторэтилглиоксала (III).

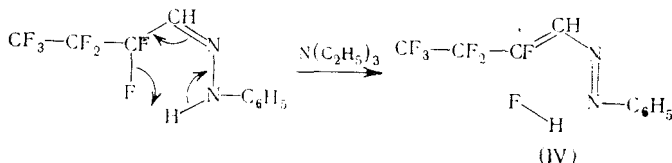


Последний представляет собой равновесную смесь двух таутомеров с соотношением А : В = 60 : 40



Соотношение таутомеров сильно меняется в зависимости от растворителя: так, в триэтилamine соединении III представляет собой чистый енол, а в CCl_4 — кетон. Реакционная способность гидразонов перфторальдегидов напоминает таковую же енаминов фторированных кетонов (2). При обработке III фенилгидразином с количественным выходом образуется бис-(фенилгидразон) перфторэтилглиоксала (Ia).

Реакция фенилгидразона перфторбутаналь с триэтилamine приводит к отщеплению фтористого водорода с образованием азосоединения (IV)



Соединение IV — перегоняющаяся жидкость, красного цвета, легко реагирует с фенилгидразином, образуя бис-(фенилгидразон)-перфторэтилглиоксала (Ia), а при реакции с водой и этиловым спиртом — фенилгидразон пентафторэтилглиоксала (III).

Поэтому правомочным является предположение об образовании азосоединения IV в качестве промежуточного продукта при реакции фенилгидразона перфторбутаналь с фенилгидразином, ведущей к бис-(фенилгидразон)-перфторэтилглиоксала. В этом случае фенилгидразин играет роль основания, превращающего фенилгидразон ф-бутаналь в IV.

Таким образом на примере взаимодействия перфто- и ω -гидроперфторальдегидов с фенилгидразином показано, что атомы фтора дифторметиленовых групп перфторальдегидов могут быть оподвижены за счет превращения альдегидной группы в электронодонорную, благодаря чему перфто- и ω -гидроперфторальдегиды могут стать исходными соединениями для получения малодоступных фторсодержащих полифункциональных соединений.

Фенилгидразон перфторбутаналь. Смесь из 1,4 г перфторбутаналь, 20 мл воды, 7,5 г фенилгидразина и 15 мл 50% уксусной кислоты оставили при комнатной температуре в течение 8 час., после чего отделили органический слой, который промыли 20% уксусной кислотой, водой, затем перегнали. Получили 1,7 г (85%) фенилгидразона перфторбутаналь с т. кип. $80^\circ/3$ мм рт. ст. Анализ подтвердил формулу $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{F}_7$.

И.-к. спектр (см^{-1}): 1530 ($\text{C}=\text{N}$), 3320 (NH). Спектр я.м.р. ^{19}F (δ , эталон CF_3COOH внеш.): +3,44 м (CF_3), +36,2 м (CF_2), +51,2 м (CF_2).

Бис-(фенилгидразон) - перфторэтилглиоксаль (Ia). А) Смесь из 2,9 г гидрата перфторбутанала, 20 мл воды, 11 г фенилгидразина и 11 мл 50% уксусной кислоты нагревали при температуре 100° в течение 4 час. После охлаждения реакционной смеси отделили органический слой, который промыли 20% уксусной кислотой, при этом органический слой полностью затвердел. Осадок отделили, промыли водой, затем кипятили 2 раза с 20 мл воды, каждый раз декантируя воду еще в горячем состоянии. После трехкратной перекристаллизации из ацетонитрила получили 4,5 г (93%) Ia с т. пл. $114,5-116^\circ$. Анализ подтвердил формулу $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{F}_5$. И.-к. спектр (см^{-1}): 1525 и 1570 ($\text{C}=\text{N}$), 3310 и 3360 (NH). масс-спектр: M^+ 356; спектр я.м.р. ^{19}F (δ , CH_3CN): +4,1 (CF_3), +34,6 м (CF_2).

Б) Смесь из 1 г фенилгидразона перфторбутанала, 2,4 г фенилгидразина, 3 мл этилового спирта и 2 мл воды нагревали при температуре 100° в течение 4 час., после охлаждения реакционной массы отделили кристаллы, которые промыли сначала 20% уксусной кислотой, затем водой и перекристаллизовали из ацетонитрила три раза. Получили 1 г (80%) Ia с т. пл. $114,5-116^\circ$.

В) Смесь из 0,3 г фенил-1-гидрогексафторбутенил-1-диимида, 0,4 г фенилгидразина и 2 мл серного эфира оставили на ночь, затем эфир испарили, остаток промыли 20% уксусной кислотой, водой и перекристаллизовали из 80% этилового спирта, получили 0,3 г (выход 81%) Ia, после повторной перекристаллизации из ацетонитрила имел т. пл. $113-115^\circ$, не дает депрессии температуры плавления с заведомым образцом.

Г) Гомогенную смесь из 0,18 г фенилгидразона пентафторэтилглиоксала, 1 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 0,5 г фенилгидразина нагревали при температуре 100° в течение 10 мин., затем смесь охладил, добавили 5 капель 10% HCl и оставили на ночь. После разбавления реакционной смеси 10% CH_3COOH осадок отделили, промыли водой и перекристаллизовали 2 раза из 80% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Получили 0,12 г (выход 50%) Ia с т. пл. $113-115^\circ$, не дает депрессии температуры плавления при смешении пробы с заведомым образцом.

Бис-(фенилгидразон) - перфторпропилглиоксаль (Iб). Аналогично примеру получения Ia А) из 3,5 г гидрата перфторпентанала и 7 г фенилгидразина получили 3,2 г (60%) Iб с т. пл. $105-106,5^\circ$ (из ацетонитрила). Анализ подтвердил формулу $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_7\text{N}_4$. И.-к. спектр (см^{-1}): 1525 и 1565 ($\text{C}=\text{N}$), 3290-3310 и 3355 (NH). Масс-спектр: M^+ 406, я.м.р. ^{19}F (δ , CCl_4): +1,43 м (CF_3), +33,2 м (CF_3), +48,7 м (CF_2).

Бис-(фенилгидразон) - γ -гидрогексафторпропилглиоксаль (Iв). Аналогично получению Ia А) из 5,4 г гидрата ω -гидрооктафторпентанала и 11 г фенилгидразина получили 4 г (48%) Iв с т. пл. $87,5-89^\circ$ (из этилового спирта). Анализ подтвердил формулу $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{F}_6$. И.-к. спектр (см^{-1}): 1530 и 1570 ($\text{C}=\text{N}$), 3190 и 3305 (NH). Масс-спектр: M^+ 388; я.м.р. ^{19}F (δ , CCl_4): +32,4 м (CF_2), +54,6 (CF_2); +60,8 д (CF_2H), $J_{\text{H-F}}$ 50 гц.

Бис-(фенилгидразон) - перфторпентилглиоксаль (Iг). Аналогично получению Ia А) из 5,6 г перфторпентанала и 9 г фенилгидразина получили 4,2 г (51,5%) Iг с т. пл. $109,5-111,5^\circ$ (из ацетонитрила). Анализ подтвердил формулу $\text{C}_{19}\text{F}_{11}\text{N}_4\text{H}_{13}$. И.-к. спектр (см^{-1}): 1525 и 1570 ($\text{C}=\text{N}$), 3285 и 3360 (NH). Масс-спектр: M^+ 506, я.м.р. ^{19}F (δ , CCl_4): +2 м (CF_3), +32 м (CF_2), +48,5 м (CF_2), +44 м (CF_2) от CF_3COOH внеш.

Трис-(фенилгидразон) - трифторацетилглиоксаль (II). Смесь из 1 г бис-(фенилгидразона)-перфторэтилглиоксала и 4,5 г фенилгидразина нагревали при температуре 120° в течение 3 час., затем при 150° 1 час и снова при 120° 2 часа. После охлаждения реакционную смесь промыли 30% CH_3COOH 2 раза, твердый осадок отделили, промыли водой

и перекристаллизовали. Получили 0,6 г (51%) II с т.пл. 196–198° (из ацетонитрила). Анализ подтвердил формулу $C_{22}F_3H_{19}N_6$. И.-к. спектр (cm^{-1}): 1520 и 1540 ($C=N$), 3320 и 3360 (NH). Масс-спектр: M^+ 424. Спектр я.м.р. ^{19}F [$N(C_3H_5)_3$, δ]; $-16,6$ с (CF_3) от CF_3COOH внеш.

Фенилгидразон пентафторэтилглиоксаля (III). Смесь из 9 г фенилгидразона перфторбутаналя, 6 г $NaHCO_3$, 25 мл воды нагревали при 100° и при перемешивании в течение 8 час. Реакционную смесь после охлаждения экстрагировали эфиром, эфирный раствор промыли водой, эфир отогнали, а остаток возгоняли при нагревании в вакууме 2 мм рт. ст. Получили 1 г (13,3%) твердого желтого вещества III, которое после перекристаллизации из ацетонитрила имеет т.пл. 120–122° С. Анализ подтвердил формулу $C_{16}F_5N_2H_6O$. И.-к. спектр (cm^{-1}): 1520 и 1550 ($C=N$), 1680 ($C=C$), 1660–1670 (CO), 3260 (NH), и.-к. спектр (в триэтиламин): 1530 и 1560 ($C=N$), 1680 ($C=C$). И.-к. спектр (в CCl_4): 1630–1640 ($C=O$). Масс-спектр: M^+ 266, я.м.р. ^{19}F (δ , диоксан): $+4,3$ м (CF_3), $+5,16$ м (CF_3), $+51$ м (CF_2), $+44,5$ (CF_2), (δ , триэтиламин): $+5,31$ м (CF_3), $+47$ (CF_2).

б) Гомогенную смесь из 0,5 г фенил-1-гидрогексафторбутенил-1-диимида, 5 мл ацетона, 1 мл воды и 10 капель 50% CH_3COOH кипятили с обратным холодильником в течение 4 час., затем оставили на ночь, после чего реакционную смесь разбавили водой, при этом выпало твердое вещество, которое отсосали. После перекристаллизации из 80% C_2H_5OH получили 0,4 г (81%) III с т.пл. 120–122°, не дает депрессии в температуре плавления при смешении пробы с заведомым образцом.

в) Смесь из 1 г фенил, 1-гидрогексафторбутенил-1-диимида, 3 мл этилового спирта и 10 капель 50% HCl оставили при комнатной температуре в течение 6 час., выпавшие кристаллы отсосали, промыли водой, отжали и перекристаллизовали из ацетонитрила. Получили 0,5 г (50,5%) III, которое по данным я.м.р. — ^{19}F , и.-к. спектру и элементарному анализу идентично заведомому образцу.

Фенил-1-гидрогексафторбутенил-1-диимид (IV). Смесь из 2,5 г фенилгидразона перфторбутаналя, 5 мл ацетонитрила и 1 г триэтиламина кипятили с обратным холодильником 2 часа, затем в вакууме на кипящей водяной бане отогнали 0,4 г (32,8%) красной жидкости с т. кип 47/5 мм Hg IV. Анализ подтвердил формулу $C_{16}F_6N_2H_6$. И.-к. спектр (cm^{-1}): 1680 ($C=C$). Масс-спектр: M^+ 268, я.м.р. — ^{19}F (δ , CF_3COOH внеш. эталон): $+6,52$ м (CF_3), $+45,2$ д (CF_2), $+50$ м (CF), J_{CF_2-F} 5,3 гц.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. L. Chapman, W. J. Welstead et al., J. Am. Chem. Soc., v. 89, 26, 7005 (1967).
² I. C. Blazejewski, D. Cantacuzene, C. Wakselman, Tetraedron Letters, v. 24, 2057 (1974).