

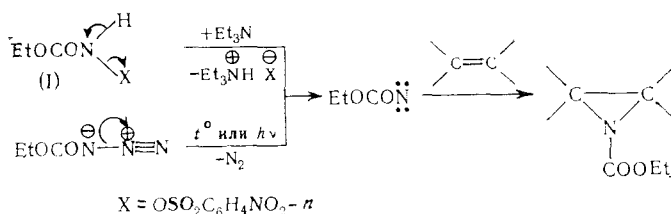
УДК 547.221.361.71

ХИМИЯ

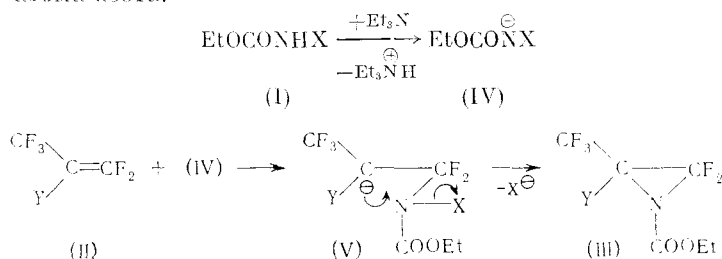
Ю. В. ЗЕЙФМАН, Е. М. РОХЛИН, У. УТЕБАЕВ,
академик И. Л. КИУНЯЦ

ОБРАЩЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭПИМИНИРОВАНИЯ И ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ОЛЕФИНОВ

Один из известных методов получения азиридинов заключается в прямом эпиминовании олефинов за счет циклоприсоединения нитренов к связям $C=C$ ⁽¹⁾. Так, электрофильный карботоксинитрен, генерированный термолизом или фотолизом карботоксазида, а также разложением *N*-(*n*-питробензолсульфоноксип)-уретана (I) при действии оснований легко присоединяется к олефинам, обладающим достаточной нуклеофильностью (циклогексен, бутены-2 и т. п.), образуя соответствующие азиридины ⁽²⁾.



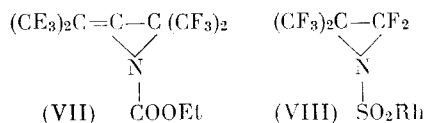
Оказалось, что в отличие от обычных (нуклеофильных) олефинов пи перфторизобутилен (IIa), ни метиловый эфир перфторметакриловой кислоты (IIб) не дают азиридинов при фотолизе или термолизе их смесей с карботоксазидом. Это объясняется, очевидно, значительным уменьшением нуклеофильности π -связи во фторсодержащих олефинах. Однако использование сульфоноксуретана (I) в присутствии Et_3N позволило успешно эпиминовать перфторизобутилен и производные перфторметакриловой кислоты; при этом с хорошими выходами получены азиридины (IIа—в). Очевидно, сульфоноксуретан превращается в *N*-анион (IV), который в этом случае не успевает разложиться до карботоксинитрена, а присоединяется по двойной связи фторолефина с образованием фторкарбаиона (V); последний стабилизируется замыканием в азиридин (III) путем внутримолекулярного нуклеофильного замещения *n*-питробензолсульфоноксигруппы у атома азота.



Аналогично реагирует тетрааксис-трифторметил-аллен (VI) *, образуя перфторалкилденазиридин (VII). Взаимодействие перфторизобутилена с

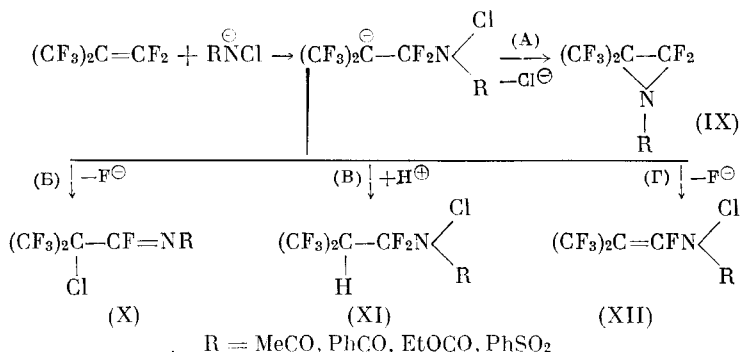
* Интересно, что нуклеофильный тетраметилааллен не реагирует с сульфоноксуретаном (I) в присутствии Et_3N ⁽³⁾.

N-(*n*-нитробензолсульфонокси)-бензолсульфамидом ⁽⁴⁾ приводит к сульфонилазиридину (VIII).



Все эти реакции можно классифицировать как нуклеофильное элиминирование. Следует отметить, что иногда трудно провести четкое разграничение между нуклеофильным и электрофильным («нитренным») механизмом элиминирования. Это относится к элиминированию аллена ⁽³⁾, β,β-диметилакрилового эфира ⁽⁵⁾, акрилонитрила ⁽⁶⁾. Так, например, хотя и предполагалось, что образование 1-карбэтоксид-2-цианазиридина в реакции сульфоноксиуретана (I) с акрилонитрилом в присутствии Et₃N происходит по нитренному механизму ⁽⁶⁾, не исключено, что и в этом случае осуществляется механизм нуклеофильного элиминирования, подобный описанному выше для фторолефинов *.

Как нами показано ранее, подобная реакция имеет место и при взаимодействии перфторизобутилена с *N*-хлорбензамидом в присутствии оснований ⁽⁸⁾. Однако вовлечение в эту реакцию других *N*-хлорамидов обнаружило, что помимо азиридинов (IX), а в некоторых случаях и вместо них, образуются *N*-ацилимидоилфториды (X), *N*-хлор-*N*-октафторизобутиламиды (XI) и продукты превращений *N*-хлор-*N*-перфторизобутиламинов (XII).

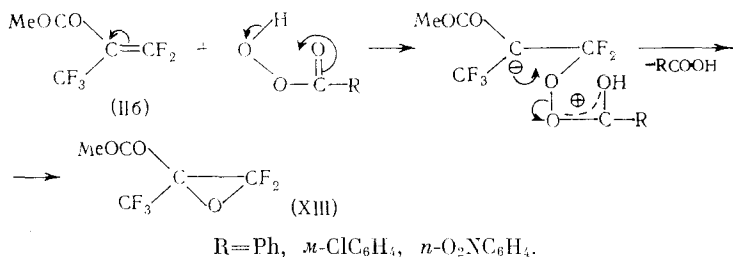


Очевидно, что при использовании *N*-хлорамидов в качестве элиминирующих агентов, наряду с циклизацией (A) происходят и другие превращения промежуточно образующегося карбаниона: перемещение атома хлора к карбанионному центру (Б), протонирование карбанионного центра (В) и элиминирование аниона фтора из дифторметиленовой группы (Г). Это, по-видимому, связано с малой эффективностью аниона хлора как уходящей группы, а также со склонностью атома хлора в *N*-хлорсоединениях к катионидному отрыву. При этом преимущественное направление реакции зависит в каждом конкретном случае от ряда факторов, из которых главными являются природа *N*-хлорамида и основания, а также полярность растворителя. Однако для полного подавления процессов (Б), (В), (Г) и резкого увеличения выхода азиридинов удобнее всего использовать не *N*-хлорамиды, а *N*-(*n*-нитробензолсульфонокси)-амиды, которые содержат более эффективную уходящую *n*-нитробензолсульфониксигруппу.

* В принципе возможен и нуклеофильный вариант «нитренного» механизма, например, при получении *N*-аминоазиридинов в результате циклоприсоединения нуклеофильных аминопитренов к электрофильным олефинам ⁽⁴⁾. В то же время перенос группы NH на связь C=C с помощью пентаметилепоксазиридина характерен, по-видимому, лишь для нуклеофильных олефинов ⁽⁷⁾.

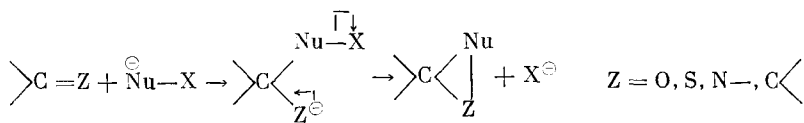
Из сказанного выше ясно, что в реакциях олефинов с сульфооксидами в присутствии Et_3N имеет место обращение механизма при переходе от обычных нуклеофильных олефинов к сильно электрофильным фторолефинам.

Как оказалось, подобное обращение механизма наблюдается и в реакции с надкислотами. Эфир перфторметакриловой кислоты (IIб) очень легко эпоксируется при действии ароматических надкарбоновых кислот с образованием глицидного эфира (XIII)



Формально такое эпексидирование могло бы рассматриваться как обычная реакция Прилежаева. Однако последняя, как известно, затрудняется при введении электрооакцепторных заместителей в окисляемый олефин⁽⁹⁾. Вместе с тем предварительными опытами показано, что эфир (IIб) реагирует с надкислотами быстрее, чем перфторизобутилен или метиловый эфир незамещенной акриловой кислоты. Можно предположить, что в данном случае, в отличие от обычной реакции Прилежаева, надкислота выступает в роли нуклеофила, что обусловлено исключительной электрофильностью эфира перфторметакриловой кислоты (ср. ⁽¹⁰⁾).

В заключение следует подчеркнуть, что описанные в данной работе нуклеофильные эпиминирование и эпексидирование электрофильных фторолефинов находят свое место в ряду реакций, относящихся к одному общему типу. Речь идет о таких методах синтеза трехчленных циклов, которые основаны на взаимодействии двойных углерод — углеродных или углерод — гетероатомных связей с нуклеофильными реагентами, несущими на нуклеофильном центре группировку, способную к отщеплению в виде аниона или нейтральной молекулы. При этом образование трехчленного цикла является результатом двухстадийного процесса, который включает присоединение нуклеофила по кратной связи и последующее внутримолекулярное нуклеофильное замещение



Превращения такого типа характерны для карбонильных соединений и их аналогов⁽¹¹⁾, а также для олефинов, активированных электрооакцепторными заместителями. Сюда относятся синтез циклопропанов из активированных олефинов реакцией с эфирами α -галогенкарбоновых кислот в присутствии оснований или с S-, P- и As-идами⁽¹²⁾. По аналогичной схеме активированные олефины (в том числе фторолефины) эпексидируются перекисью водорода или ее производными в присутствии щелочей⁽¹³⁾.

1-Карбоэтоксиг-2,2-бис-(трифторметил)-3-гексафторпропилиденациридин (VII). К 0,02 мол. сульфоэпиретана (I)⁽¹⁴⁾ и 0,02 мол. аллена (VI) в смеси 40 мл абс. CH_2Cl_2 и 20 мл фреона-113 прибавляли по каплям при перемешивании и охлаждении ($\sim 0^\circ$) 0,02 мол. Et_3N в 20 мл CH_2Cl_2 . Смесь перемешивали 3 часа при $\sim 20^\circ$, растворитель отгоняли в вакууме, к остатку прибавляли 40 мл абс. эфира, осадок $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{Et}_3\text{N}$ (5,5 г, 88%) отфильтровывали, перегонкой фильтра

Физико-химические свойства полученных соединений

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C (мм)	n_D^{20}	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			И.к. спектр $\nu_{C=O}$, см ⁻¹
				C	H	F		C	H	F	
IIIa	67 ^a	62—65 (100)	1,3196	29,25	1,67	53,28	C ₇ H ₅ F ₈ NO ₂	29,27	1,75	52,96	1785
IIIб	88 ^a	74—76 (10)	1,3871	34,59	2,97	33,72	C ₈ H ₈ F ₅ NO ₄	34,24	2,88	34,23	1760—1780
IIIв	52 ^б	93—96 (5)	1,4162	36,96	3,65	33,23	C ₉ H ₁₁ F ₅ N ₂ O ₃	37,21	3,79	32,79	1765, 1680
VII	70	74—76 (40)	1,3524	30,00	1,17	57,10	C ₁₀ H ₅ F ₁₂ NO ₂	30,12	1,25	57,20	1785, 1835 (C=C)
VIII	47 ^в	73—77 (5)	1,4351	33,94	1,62	43,07	C ₁₀ H ₅ F ₈ NO ₂ S	33,77	1,41	42,73	—
XIII	65	83—84 (740)	—	29,32	1,53	45,71	C ₅ H ₃ F ₅ O ₃	29,14	1,47	46,10	1775

* Растворитель для реакции: а) эфир, б) CCl₂, в) CH₃CN.

выделили азиридины (VII); спектр я.м.р. ¹⁹F: —19,7 к. (CF₃C=), —17,4 м. (CF₃C=), —9,5 к. [(CF₃)₂C], $J_{CF_3-CF_3}=6,5$, $J_{(CF_3)_2C-CF_3}=3$. Аналогично получены азиридины (IIIa—в) и (VIII); параметры спектров я.м.р. ¹⁹F— (IIIa): —12,0 т. (CF₃), +41,4 г. (CF₂), $J_{CF_3-CF_2}=8$; (IIIб): —10,8 д.д. (CF₃), +37,0 д.к. (F^A), +52,5 д.к. (F^B), $J_{CF_3-F(A)}=11$, $J_{CF_3-F(B)}=2,0$, $J_{F(A)-F(B)}=89$; (IIIв): —14 д.д. (CF₃), +35,4 д.к. (F^A), +53,0 д.к. (F^B), $J_{CF_3-F(A)}=3,5$, $J_{CF_3-F(B)}=2,4$, $J_{F(A)-F(B)}=92$; (VIII): —13 т. (CF₃), +39,0 г. (CF₂), $J_{CF_3-CF_2}=9,0$. Строение полученных соединений подтверждено также спектрами п.м.р.

2,2-Дифтор-3-трифторметил-3-карбометоксиокирап (XIII). К суспензии 0,018 мол. *n*-нитробензойной кислоты в 10 мл абс. эфира прибавляли по каплям при перемешивании 0,017 мол. эфира (IIIб). Через 1 час эфир отгоняли, остаток перегоняли над конц. H₂SO₄, получили эфир (XIII), содержащий по данным г.ж.х. ~10% (CF₃)₂CHCOOMe. Спектр я.м.р. ¹⁹F: —7,7 д.д. (CF₃), +32,5 и 35,3 (AB-система с дополнительным расщеплением в к.), $J_{CF_3-F(A)}=2,7$, $J_{CF_3-F(B)}=10,6$, $J_{F(A)-F(B)}=43,4$.

И.к. спектры сняты на приборе UR-20. Спектры я.м.р. ¹⁹F записаны на приборе «Hitachi H-60» (56,46 Мгц) в CCl₄, химические сдвиги измерены в миллионных долях от CF₃COOH (внешний), к.с.с.в.— в герцах.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. C. Dermer, G. E. Ham, In: Ethylenimine and other Aziridines, N. Y., 1969, p. 68; Б. В. Иоффе, В. П. Семенов, К. А. Оглоблин, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 19, 314 (1974).
- ² W. Lwowski, In: Nitrenes, N. Y., 1970, p. 185.
- ³ E. M. Bingham, J. C. Gilbert, J. Org. Chem., v. 40, 224 (1975).
- ⁴ W. Lwowski, E. Scheiffelle, J. Am. Chem. Soc., v. 87, 4359 (1965).
- ⁵ C. Berse, P. Bessette, Canad. J. Chem., v. 49, 2610 (1971).
- ⁶ W. Lwowski, R. L. Smick, Tetrahedron Letters, 1964, 2497.
- ⁷ Э. Шмитц, К. Яниш, Хим. гетероцикл. соед., № 12, 1629 (1974).
- ⁸ Ю. В. Зейфман, С. О. Коштоян, И. Л. Кипуляц, ДАН, т. 195, 93 (1970).
- ⁹ Е. Н. Прилежаева, Реакция Прилежаева, М., «Паука», 1974.
- ¹⁰ У. Утебаев, Е. М. Розлин, Э. П. Лурье, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, № 1.
- ¹¹ Ж. Матве, Р. Панико, Курс теоретических основ органической химии, М., «Мир», 1975, стр. 460.
- ¹² Л. А. Яновская, В. А. Домбровский, Усп. хим., т. 44, 335 (1975).
- ¹³ R. Curci, F. DiFuria, Tetrahedron Letters, 1974, 4085; П. Таррант, Е. Стамп, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 15, 34 (1970).
- ¹⁴ W. Lwowski, T. J. Maricich, J. Am. Chem. Soc., v. 87, 3630 (1965).