

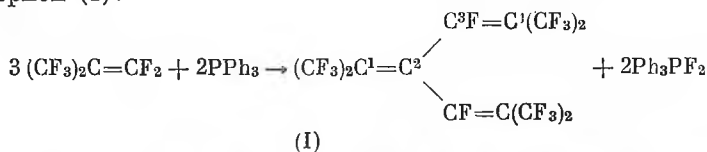
Академик И. Л. КНУНЯНЦ, Е. Г. ТЕР-ГАБРИЭЛЯН,
Ю. В. ЗЕЙФМАН, З. В. САФРОНОВА, Н. П. ГАМБАРЯН,
Е. И. МЫСОВ, А. И. ЛУЦЕНКО, П. В. ПЕТРОВСКИЙ

НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИЯ ПЕРФТОРИЗОБУТИЛЕНА С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ

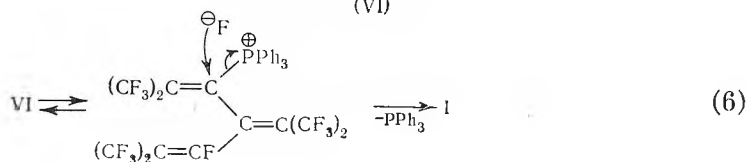
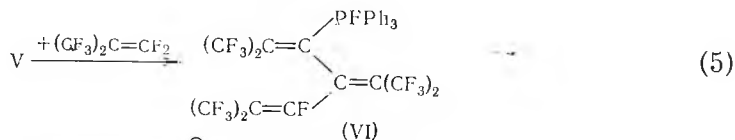
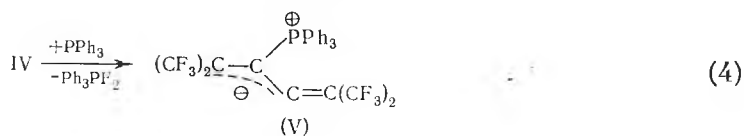
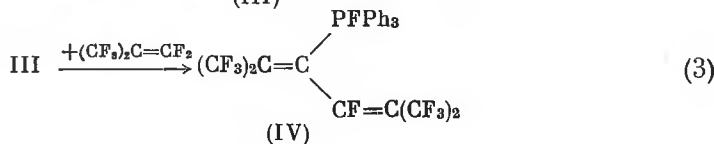
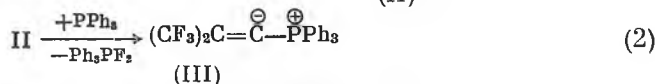
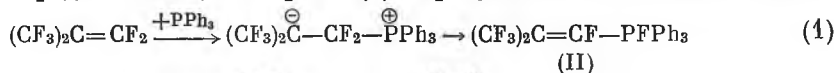
Недавно было установлено, что перфторциклобутен дает с трифенилфосфином устойчивый ирид $(\text{CF}_2)_3\text{C}=\text{PPh}_3$ (¹). Перфторбутадиен тоже реагирует с трифенилфосфином и образует аддукты 1:1, представляющие собой малостабильные циклические фосфораны (²).

Изучая реакции трифенилфосфина с другими фторсодержащими олефинами мы нашли, что перфторпропилен под действием трифенилфосфина димеризуется в перфтор-4-метил-транс-пентен-2 (ср. (³)). Эфиры перфторметакриловой кислоты тоже превращаются только в димеры.

К совершенно неожиданному результату привела реакция трифенилфосфина с перфторизобутиленом. В отличие от вышеупомянутых примеров, в которых трифенилфосфин реагирует как катализатор или входит в состав конечного продукта, в реакции с перфторизобутиленом он выступает в качестве дефторирующего агента и дает с высоким выходом сопряженный триен (I).



Можно предположить, что триен (I) образуется по следующей схеме:



пропускали при перемешивании 60 г перфторизобутилена. Реакционная смесь разогревалась. Через 15 час. летучие компоненты отгоняли в вакууме при 5 мм в ловушку (-78°). Нижний слой конденсата отделяли и перегоняли над конц. H_2SO_4 . Получено 35,3 г (67%) триена (I), т. кип. $128-133^{\circ}$.

Найдено %: C 27,48; F 71,81
 $\text{C}_{12}\text{F}_{20}$. Вычислено %: C 27,48; F 72,51

Молекулярный вес 524 (масс-спектрометрически). И.-к. спектр, см^{-1} : 1620, 1650, 1690 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр я.м.р. ^{19}F : $\text{CF}_3-16,7$, $-15,3$ (м.); $\text{CF}_2 2,6$ (м.).

В диглиме выход триена (I) составляет 48%, а в эфире 32%.

1,1-Бис - (трифторметил) - 2,2 - бис - (перфторизобутирил) - циклопропан (VII). К 4,6 г (I) прибавляли по каплям эфирный раствор диазومتана до получения устойчивой желтой окраски. Через 15 час. отгоняли эфир и перегоняли остаток в вакууме над конц. H_2SO_4 . Получено 4 г (85%) циклопропана (VII), т. кип. $89-90^{\circ}/50$ мм.

Найдено %: C 28,94; H 0,41; F 70,76
 $\text{C}_{13}\text{H}_2\text{F}_{20}$. Вычислено %: C 28,99; H 0,37; F 70,62

Молекулярный вес 538 (масс-спектрометрически). И.-к. спектр, см^{-1} : 1680 ($\text{C}=\text{C}$), 3140 (CH). Спектр я.м.р. ^{19}F $-17,9$, $-16,3$, $-12,1$ (м.). Спектр п.м.р. CH_2 , 2,45 (с.).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. A. Howells, R. D. Howells et al., J. Am. Chem. Soc., v. 95, 5366 (1973).
² D. B. Denney, D. L. Denney, Y. F. Hsu, Phosphorus, v. 4, 217 (1974). ³ S. P. v. Halasz, F. Kluge, T. Martini, Chem. Ber., v. 106, 2950 (1973). ⁴ И. Л. Кнуляны, В. В. Тюленева и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1797. ⁵ И. Л. Кнуляны, У. Утебаев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 875. ⁶ I. Tömösközi, L. Gruber, L. Radiks, Tetrahedron Letters, 1975, 2473. ⁷ H. J. Bestmann, Bull. Soc. chim. France, 1974, 1649. ⁸ P. Beck, Organic Phosphorus Compounds, v. 2, N. Y., 1972, p. 207. ⁹ И. Л. Кнуляны, Е. Я. Первова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 71.