XXXII, № 4, 1979

### **КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

УДК 542.942.7,955: 547.221,333.3, 867.

## ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ИМИНЫ

# II. АЦИЛИМИНЫ ГЕКСАФТОРАЦЕТОНА КАК АКЦЕПТОРЫ ГИДРИД-ИОНА

3. В. САФРОНОВА, Л. А. СИМОНЯН и Н. П. ГАМБАРЯН Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва Поступило 18 I 1979

Ранее установлено, что алифатические и жирноароматические третичные амины являются донорами гидрид-иона по отношению к таким крайне электрофильным фторорганическим соединениям как гексафторацетон [2], галоидангидриды пергалондкислот [3] и тетракис (трифторметил) аллен [4]. Реакции ацилиминов с третичными аминами были неизвестны.

Ацилимины перфторкетонов, хотя и уступают по активности перфторкетонам, все же обладают ярко выраженной электрофильностью [5]. В согласие с этим, как оказалось, они легко отрывают гидрид-ион от третичных аминов. В результате экзотермической реакции бензоилимина гексафторацетона (I) с триэтиламином образуется ациламин (II), дигидрооксазин (III) и линейный продукт—виниламин (IV).

Очевидно, имин (I) окисляет триэтиламин в диэтилвиниламин, дающий с имином циклоаддукт (III). N-Карбэтоксиимин гексафторацетона (V) реагирует с триэтиламином намного медленнее с образованием только продукта гидрирования (VI) и линейного енамина (VII).

<sup>.\*</sup> Cообщение I см. [1].

$$(F_3C)_3C = NC \stackrel{O}{\underset{OE1}{\longrightarrow}} CH_3CH_3NR_2 \stackrel{\longrightarrow}{\longrightarrow} CH_3CH_3NR_2 \stackrel{\longrightarrow}{\longrightarrow} (F_3C)_3CHNHC \stackrel{O}{\underset{OE1}{\longrightarrow}} + (F_3C)_2C \stackrel{CH = CHNR_2}{\underset{NHCOOE1}{\longleftarrow}} VII$$

Ацилимины гексафторацетона отрывают гидрид-нон и от таких аминов как диметилбензил- и диметилаллиламины.

## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20», спектры ПМР—на приборе «Perkin-Elmer R-12» (60 МГц, внешний эталон—ГМДС): опектры ЯМР—¹9F—на приборе «Hitachi» (56, 46 МГц, химические сдвиги приведены по отношению к внешнему эталону—СF₃СООН).

Взаимодействие бензоилимина гексафторацетона (I) с триэтиламином. К 4,3 г имина (I) приливали 2,7г триэтиламина. Смесь разогревалась и выпадали кристаллы. Через полчаса реакция завершается (данные ЯМР—<sup>19</sup>F). Осадок отфильтровывали, промывали гексаном. Получено 1,9 г (86%) N-бензоилгексафторизопропиламина (II) с т. пл. 149—150°\*. ИК спектр,  $\nu$ , c $\mu$ -1: 1610, 1670, 3250—3350. Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (в ацетоне); —6,1 д [(СГ<sub>3</sub>)2СН];  $J_{F-H}=8,6$   $\Gamma\mu$ . Из фильтрата получено 2,5 г (85%) смеси дигидрооксазина (III) и енамина (IV). Найдено %: С 51,58; Н 4,90; F 31,47; N 7,80. С<sub>16</sub> $H_{18}F_{6}N_{2}$ О. Вычислено %: С 52,18; Н 4,89; F 31,00; N 7,61. ИК спектр,  $\nu$ , c $\mu$ -1: 1610, 1650, 1700, 1710, 3270—3470. Спектр ПМР (в ССІ<sub>4</sub>): 0,89 т (СН<sub>3</sub>); 0,93 т (СН<sub>3</sub>); 2,14 д (СН<sub>2</sub>); 2,67 кв (NCH<sub>2</sub>); 2,82 кв (NCH<sub>2</sub>); 4,6 д (СН=); 5,05 т (СН); 6,1 д (NCH=); 6,9—7,9 м (С<sub>6</sub> $H_{5}$ ). J<sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>6</sub></sub> = 6,6  $\Gamma\mu$ ; J<sub>CH<sub>3</sub>CH</sub> = 7,3  $\Gamma\mu$ ; J<sub>CH=CH</sub> = =13,3  $\Gamma\mu$ . Спектр ЯМР <sup>19</sup>F: —0,06 кв (СГ<sub>2</sub>); —4,0 кв (СГ<sub>2</sub>) —3,9 с [(СГ<sub>3</sub>)2С]; J<sub>F-F</sub> = 10,3  $\Gamma\mu$ .

Взаимодействие N-карбэтоксиимина гексафторацетона с триэтиламином. К 4,9 г имина (V) приливали 3,7 г триэтиламина. Через несколько дней после отгонки избытка триэтиламина сублимировали в вакууме 2,4 г (97%) N-карбэтоксигексафторизопропиламина (VI) с т. пл. 62—64°. Найдено %: С 30,12; Н 3,03; F 46,46. С<sub>6</sub>H<sub>7</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено %: С 30,06; Н 2,95: F 47,65. ИК спектр,  $\nu$ ,  $c_M$ -1; 1730, 3220—3380. Спектр ПМР (в ацетоне): 1,22 т (CH<sub>3</sub>); 4,2 кв (CH<sub>2</sub>); 5,4 г [HC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 6,9 м (NH).  $J_{\text{СH,CH,2}} = 6,6 \Gamma \mu$ ;  $J_{\text{H-F}} = 6,9 \Gamma \mu$ . Спектр ЯМР <sup>10</sup>F: —4,8 д [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH].  $J_{\text{F-H}} = 6,7 \Gamma \mu$ . Из остатка после сублимации амина (VI) получено 2,5 г (70°/<sub>0</sub>) енамина (VII) с т. кип. 62—63°/10<sup>-3</sup>. Найдено °/<sub>0</sub>: С 42,86; Н 5,69; F 33,94; N 8,55.  $C_{12}H_{18}F_{6}N_{2}O_{2}$ . Вычислено °/<sub>0</sub>: С 42,85; Н 5,36; F 33,93; N 8,33. ИК спектр,  $\nu$ ,  $c_M$ -1: 1660, 1725, 1765, 3250—

Литературные данные [6], т. пл. 151—152°.

3460. Спектр ПМР: 1,33 т (СН<sub>3</sub>); 1,4 т (СН<sub>3</sub>); 3,24 кв (СН<sub>2</sub>); 4,34 кв (СН<sub>2</sub>); 4,34 д (СН=); 6,1 м (NH); 6,7 д (NCH=).  $J_{\text{CH}=\text{CH}}=7,2$   $\Gamma \mu$ ;  $J_{\text{CH},\text{CH}_3}=7,2$   $\Gamma \mu$ . Спектр ЯМР <sup>18</sup>F: -3,4 с [(СН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C].

Ацилимины I и V при длительном стоянии с диметилбензил- и диметилаллиламинами так же восстанавливаются до ацилиминов II и VI.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1. 3. В. Сафронова, Л. А. Симонян, Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979.
- 2. Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 722.
- 3. А. М. Платошкин, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хнм., 1969, 112.
- 4. Ю. А. Аронов, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1758.
- Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян, Л. А. Симонян, Р. Б. Минасян, И. Л. Кнунянц, ЖОХ, 37, 2476 (1967).
- 6. Е. П. Мочалина, Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 926.