

# ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОКУМУЛЕНЫ

## XXI\*. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ У АЗОТА И УГЛЕРОДА НА НАПРАВЛЕНИЕ И ЛЕГКОСТЬ РЕАКЦИЙ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КЕТЕНИМИНОВ

Н. П. ГАМБАРЯН, Э. А. АВЕТИСЯН,  
 Д. П. ДЕЛЬЦОВА и З. В. САФРОНОВА

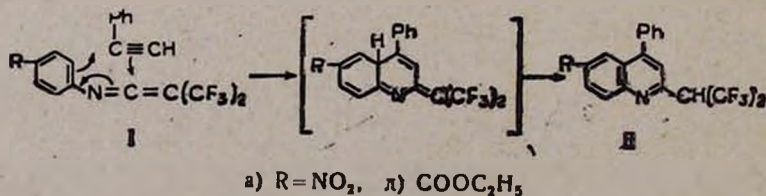
Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва

Поступило 25 III 1981

Установлено, что электроноакцепторные заместители способствуют, а электронодо-  
 норные тормозят реакции 1,4-циклоприсоединения N-арил-бис(трифторметил)кетеними-  
 нов с фенилацетиленом, виниловым эфиром и изонитрилами. Приводятся доводы в  
 пользу двухстадийного механизма реакции «дисинового синтеза» N-арилкетениминов.  
 Табл. 2, библи. ссылки 9.

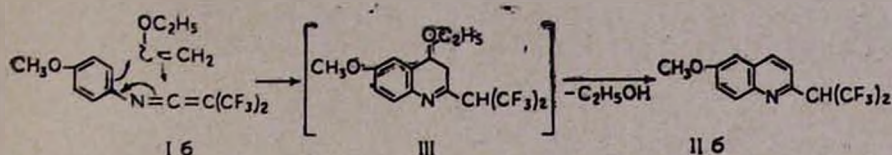
Ранее на примерах присоединения спиртов и циклодимеризации  
 установлено, что активность бис(трифторметил)кетениминов увеличи-  
 вается с понижением основности азота [2]. В настоящей работе изучено  
 влияние заместителей первого и второго рода в ароматическом кольце  
 на скорость реакций циклоприсоединения N-арил-бис(трифторметил)-  
 кетениминов, в которых участвует кольцо, так что они ведут себя фор-  
 мально как 1,4-диполярные соединения. Оказалось, что в реакциях тако-  
 го типа с фенилацетиленом, виниловым эфиром и изонитрилами электро-  
 ноакцепторные заместители также ускоряют, а электронодонорные тор-  
 мозят реакцию.

Так, в отличие от не замещенного в кольце кетенимина, реагирующе-  
 го с фенилацетиленом лишь при 130° [3], N-*p*-нитро- и N-*p*-карбэтокси-  
 фенил-бис(трифторметил)кетенимины (Ia, д) уже при комнатной темпе-  
 ратуре образуют гексафторизопропилхинолины (IIa, д).



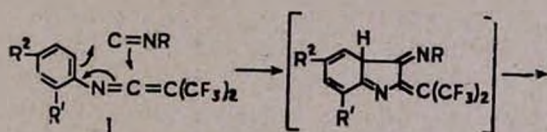
\* Сообщение XX см. в [1]

Напротив, *N*-*p*-метоксифенил-бис(трифторметил)кетенимин (Iб) в реакции с винилэтиловым эфиром пассивнее не замещенного в кольце кетенимина.

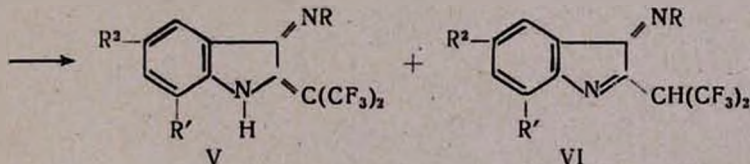


Промежуточным продуктом реакции является, по-видимому, 4-алкоксидигидрохинолин (III) (ср. [4]).

Ранее было установлено, что кетенимины Iб,в, реагируют с алифатическими изонитрилами как гетеродисены с образованием иминоиндогенидов и индолеенинов [5]. В настоящей работе эта интересная реакция распространена на полученные по способу [6] кетенимины Iг,д,е и ароматические изонитрилы. На примере реакции с наименее активным *p*-нитрофенилизонитрилом удалось доказать, что и в реакциях с карбеновым атомом углерода\* наличие в *N*-арилкетениминах заместителей первого рода тормозит реакцию, а второго рода ускоряет ее. Влияние заместителей на скорость изомеризации индогенидов в индолеенины обратное: наиболее стабильны индогениды, полученные из карбэтоксикетенимина Iд.

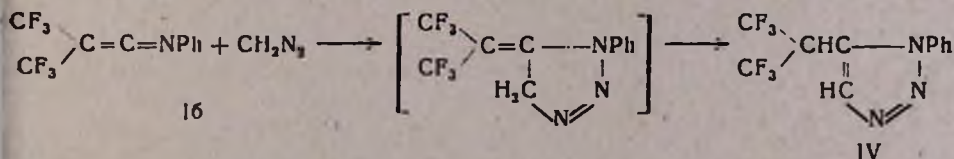


в) R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H; г) R<sup>1</sup>=H; R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>; д) R<sup>1</sup>=H; R<sup>2</sup>=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; е) R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup>=H.



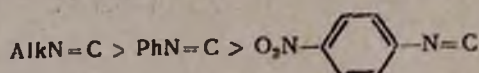
а) R=C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; R<sup>1</sup>=H; R<sup>2</sup>=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; б) R=*n*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sup>1</sup>=H; R<sup>2</sup>=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
в) R=Ph, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H; г) R=*n*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H; д) R=CPh<sub>3</sub>; R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H;  
е) R=Ph, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup>=H; ж) R=Ph; R<sup>1</sup>=H; R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>;  
з) R=*n*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup>=H.

\* В реакции с бис(трифторметил)кетеном диазометан реагирует аналогично изонитрилам как источник метилена [7]. Однако оказалось, что с кетенимином Iв диазометан дает не циклоаддукт с метиленом, а продукт циклоприсоединения по C=N связи гетерокумулена—триазол IV.



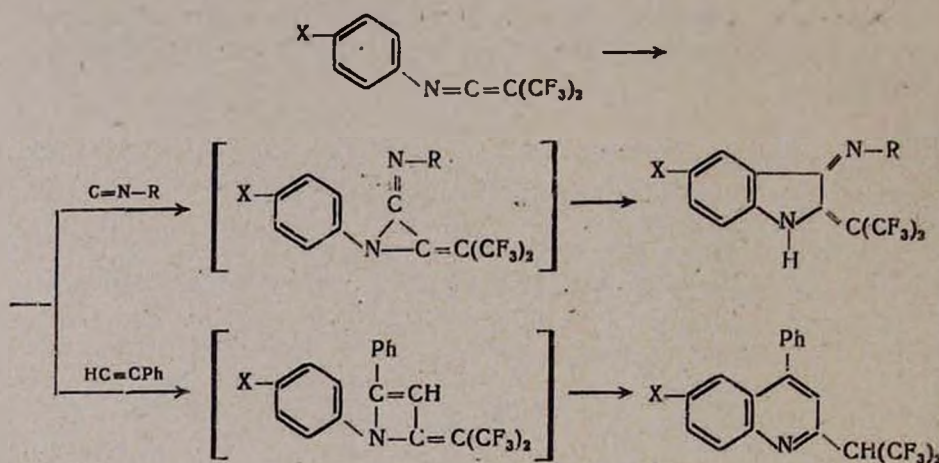


Интересно отметить двойственный характер изонитрилов: с крайн электрофильными фторорганическими соединениями изонитрилы реагируют как нуклеофилы, а в реакциях с нуклеофильными ацетиленами они реагируют как электрофилы. Действительно, активность изонитрилов в реакциях с N-арил-бис(трифторметил)кетениминами падает в ряду

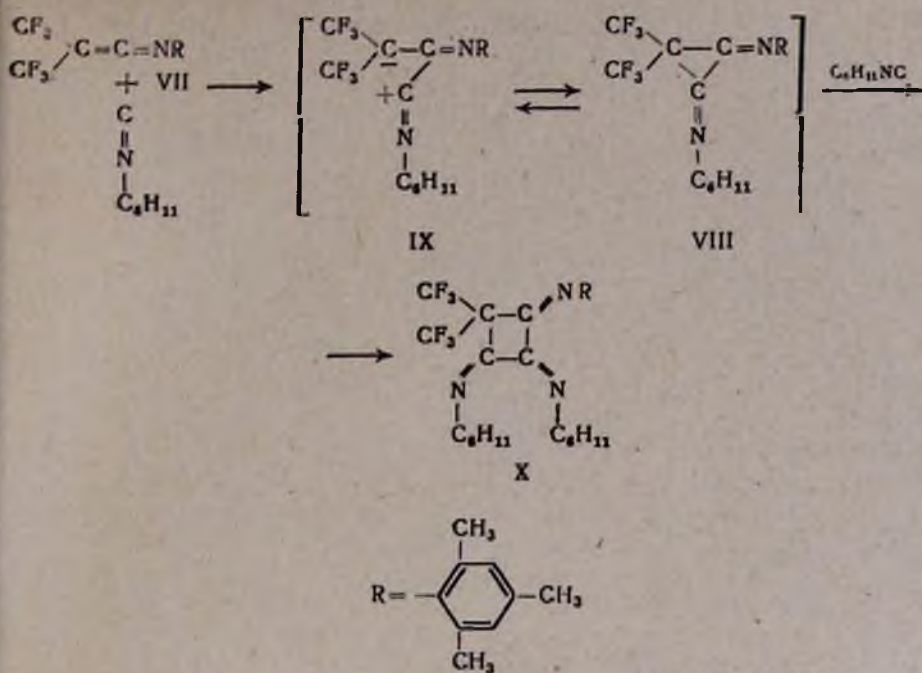


в то время как в реакциях с нуклеофильными  $\text{C}\equiv\text{C}$ -связями ряд активностей изонитрилов обратный [8].

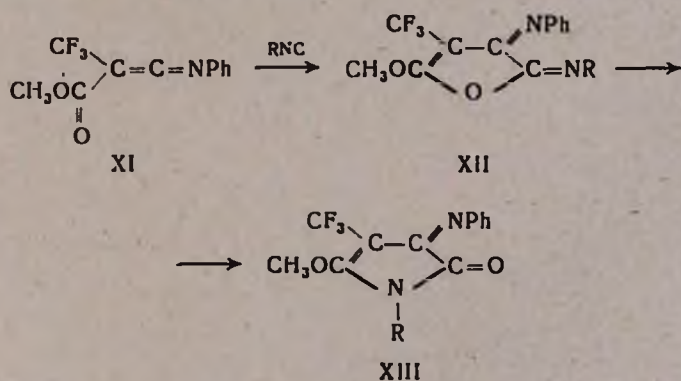
Реакции N-арилкетениминов с участием ароматического кольца структурно подобны реакциям Дильса-Альдера, однако поскольку они сопряжены с потерей энергии ароматической стабилизации, то для них более вероятен не синхронный, а двухстадийный механизм, включающий промежуточное образование соединений с малыми циклами. Фиксация последних не удалась, что, по-видимому, обусловливается большой скоростью их изомеризации в производные хинолина и индола [9].



Пытаясь затруднить взаимодействие азиридинового цикла с ароматическим кольцом, мы ввели в реакцию с циклогексилизонитрилом N-метил-бис(трифторметил)кетенимин (VII). Однако выделить малый цикл не удалось, т. к. промежуточно образующийся дииминоциклопропан VIII или бетаин IX реагирует со следующей молекулой изонитрила с образованием производного циклобутантириона X.



Сравнительная невыгодность 1,4-циклоприсоединения с участием ароматического кольца приводит к тому, что при наличии в молекуле наряду с ароматическим кольцом другой сопряженной кратной связи реагирует, естественно, именно она. Так, в реакции N-фенил(трифторметил)карбметоксикетенимина (XI) с изонитрилами образуются производные не индола, а пиррола XIII.



a)  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ; б)  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

В случае реакции с циклогексилизонитрилом первоначально образующийся дигидрофуран XIIa уже в ходе синтеза изомеризуется в пиррол XIIIa. Однако в реакции с фенилизонитрилом дигидрофуран XIIб удается выделить, охарактеризовать и изомеризовать в пиррол XIIIб.



ИК спектры сняты на приборе UR-20. Спектры ПМР записаны на приборе «Perkin-Elmer R-12» (60 МГц), внешний эталон ТМС. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  сняты на приборе «Hitachi H-6013» (56, 46 МГц) с  $\text{CF}_3\text{COOH}$  в качестве внешнего эталона. Химические сдвиги приведены в  $\delta$ -шкале от ТМС или  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , соответственно.

2-( $\alpha$ -Гидрогексафторизопропил)-4-фенил-6-нитрохинолин (IIa). Раствор 3 г кетенимина Ia и 2 г фенилацетилен в 5 мл абс. эфира оставляли при 20° (контроль полноты реакции осуществляли методом ЯМР  $^{19}\text{F}$ ). Через 70 дней\* в осадке после отгонки эфира получено 2,9 г (72%) хинолина IIa с т. пл. 142—143° (из спирта). Найдено %: С 53,9; Н 2,4; F 28,42; N 7,0.  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено %: С 54,0; Н 2,50; F 28,50; N 7,0. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1560, 1600, 1630. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (в  $\text{CCl}_4$ ): -13,9 д  $[(\text{CF}_3)_2\text{CH}]$ ,  $J_{\text{F-H}} = 8,9$  Гц.

2-( $\alpha$ -Гидрогексафторизопропил)-6-метоксихинолин (IIб). Смесь 1,5 г кетенимина Ib и 1 г этилвинилового эфира оставляли при 20° (контроль полноты реакции осуществляли методом ЯМР  $^{19}\text{F}$ ). Через 60 дней в осадке получено 1,3 г (80%) хинолина IIб с т. пл. 104—106° (из водн. спирта). Найдено %: С 50,47; Н 2,96; F 36,94; N 4,61.  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_6\text{NO}$ . Вычислено %: С 50,48; Н 2,91; F 36,89; N 4,45. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ : -12,9 д  $[(\text{CF}_3)_2\text{CH}]$ ,  $J_{\text{F-H}} = 8,6$  Гц.

1-Фенил-5-( $\alpha$ -гидрогексафторизопропил)триазол (IV). К раствору 1 г кетенимина Iv в 5 мл абс. эфира прибавляли при -20÷-30° 10 мл эфирного раствора диазометана и выдерживали реакционную смесь при этой температуре до исчезновения исходного кетенимина (данные ГЖХ). К остатку после отгонки эфира прибавляли 3 мл гексана и охлаждали до -78°. В осадке получено 0,35 г (29%) триазола IV с т. пл. 92—94° (из гексана). Найдено %: С 44,61; Н 2,38; F 38,20; N 14,19.  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}_3$ . Вычислено %: С 44,74; Н 2,37; F 38,64; N 14,23. ПМР спектр (в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 4,4 т  $[(\text{CF}_3)_2\text{CH}]$ ;  $J_{\text{H-F}} = 8$  Гц; 6,9—7,3 м ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7,7 с (CH). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ): -11,4 д  $[(\text{CF}_3)_2\text{CH}]$ ,  $J_{\text{F-H}} = 8$  Гц. Мол. вес 298 (масс-спектрометрически).

Имидоилфториды  $\alpha$ -гидрогексафторизомасляной кислоты. К 0,11 М перфторизобутилена в 40 мл абс. эфира, содержащего несколько капель пиридина, прибавляли при перемешивании и охлаждении раствор 0,05 М толуидина в 20 мл абс. эфира при температуре от -10 до 0°. Через 2 ч после отгонки летучих продуктов получено: а) *N-n*-толилимидоилфторид  $\alpha$ -гидрогексафторизомасляной кислоты (96%) с т. кип. 74°/10 мм. Найдено %: С 49,58; Н 2,60.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}$ . Вычислено %: С 49,40; Н 2,64. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (в эфире): -13,1 т  $[(\text{CF}_3)_2\text{CH}]$ ; -50,6 м (CF),  $J_{\text{CF}_2-\text{H}} = J_{\text{CF}-\text{H}} = 8$  Гц. б) *N-o*-толилимидоилфторид  $\alpha$ -гидрогексафторизомасляной кислоты (95%) с т. кип. 59°/13 мм. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ : -12,6 т  $[(\text{CF}_3)_2\text{CH}]$ ; -52,8 м (CF),  $J_{\text{CF}_2-\text{H}} = J_{\text{CF}-\text{H}} = 8$  Гц.

\* Реакция карбэтоксизамещенного кетенимина Id с фенилацетиленом завершилась за 4,5 месяца (ЯМР  $^{19}\text{F}$ ).

*N*-*n*(*o*)-Толлил-бис(трифторметил)кетенимины (Iг, Iе). К суспензии 0,25 М КОН в 15 мл абс. эфира прибавляли по каплям при 0° 0,05 М ими-доилфторида в 10 мл абс. эфира. После окончания реакции (спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ) отфильтровывали осадок и отгоняли эфир. Получено: а) кетенимин Iг (89%) с т. кип. 80—81°/10 мм. Найдено %: С 49,58; Н 2,60.  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}$ . Вычислено %: С 49,40; Н 2,62. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2075 ( $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ : -22,0 с [( $\text{CF}_3$ ) $_2\text{C}$ ]. б) Кетенимин Iе (63%) с т. кип. 92°/18 мм. Найдено %: С 49,25; Н 2,76; F 42,37; N 5,53.  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}$ . Вычислено %: С 49,40; Н 2,62; F 42,60; N 5,24. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2100 ( $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ : -22,1 с [( $\text{CF}_3$ ) $_2\text{C}$ ].

*Взаимодействие N*-арил-бис(трифторметил)кетениминов с изонитри-лами. Смесь 0,01 М кетенимина I и 0,01 М изонитрила в абс. эфире оставляли при 0° на 1—4 дня (контроль полноты реакции осуществляли методом ЯМР  $^{19}\text{F}$ ) Твердый остаток после отгонки эфира растворяли в гексане и охлаждали до -78°, выпавший индолин V отфильтровывали и из фильтрата выделяли индоленины VI. Свойства 2-гексафторизопропил-иден-3-иминоиндолинов (V) и 2-гексафторизопропил-3-иминоиндолини-нов (VI) приведены в табл. 1,2.

*Взаимодействие N*-арил-бис(трифторметил)кетениминов (Id, в, е) с *n*-нитрофенилизонитрилом. Смесь эквимольных количеств кетенимина I и *n*-нитрофенилизонитрила в ацетоне оставляли при 0°. Через 70 мин кетенимин Id прореагировал на 70, кетенимин Ib—на 40, кетенимин Iе—на 25%. Аналогично кетенимин Ib с фенилизонитрилом прореагиро-вал на 80% за 55 мин, а с циклогексизонитрилом за  $\approx 10$  мин.

1,1-бис(Трифторметил)-2,3-дициклогексимино-4-мезитилимоноцик-лобутан (X). Смесь 2,9 г кетенимина VII и 2,2 г циклогексизонит-рила оставляли на 20 дней при 20°. Получено 4,8 г (86%) циклобутана X с т. пл. 130—132° (из гексана). Найдено %: С 63,40; Н 6,47; N 8,27.  $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{N}_3$ . Вычислено %: С 63,15; Н 6,43; N 8,18. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1625, 1645, 1750 ( $\text{C}=\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (в гексаметаноле): -10,0 уш. с ( $\text{CF}_3$ ).

*Взаимодействие N*-фенил(трифторметил)карбометоксикетенимина с изонитрилами. а). К 1,2 г кетенимина XI в 15 мл абс. эфира при -70° прибавляли по каплям 0,5 г циклогексизонитрила. После удаления эфира получен 1,0 г (60%) N-циклогексил-2-метокси-3-трифторметил-4-фенилимино-5-кетопирролина (XIIa) с т. пл. 96—97° (из спирта). Найдено %: С 61,76; Н 5,39; N 7,99.  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено %: С 61,36; Н 5,40; N 7,95. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1610, 1700, 1785 ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ). Спектр ПМР (в  $\text{CCl}_4$ ): 1,3 м [( $\text{CH}_2$ ) $_5$ ]; 3,6 м ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}$ ); 7 м ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (в ацетоне): -25,4 с ( $\text{CF}_3$ ).

Пирролин XIIa не изменяется при кипячении с конц.  $\text{HCl}$ . б). В аналогичных условиях из 1 г кетенимина XI и 0,4 г фенилизонитри-ла получено 0,7 г (50%) 2-метокси-3-трифторметил-4,5-бис(фенилимино)-дигидрофурана (XIIб) с т. пл. 107—109° (из смеси гексан+ $\text{CCl}_4$ ). Най-дено %: С 62,65; Н 3,76; F 16,26; N 7,98.  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено %:



Таблица 1

## 2-Гексафторизопропилен-3-иминоиндолины (V) и 2-гексафторизопропил-3-иминоиндолины (VI)

| Соединение | R                                                       | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                                                                    | Выход, % | Т. пл., °C<br>(растворитель<br>для перекристал-<br>лизации) | Найдено, % |      |       |       | Вычислено, % |      |       |       |
|------------|---------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------|-------------------------------------------------------------|------------|------|-------|-------|--------------|------|-------|-------|
|            |                                                         |                 |                                                                                   |          |                                                             | C          | H    | F     | N     | C            | H    | F     | N     |
| Va         | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                          | H               |  | 87*      | 141—143<br>(спирт)                                          | 55,34      | 4,53 | —     | 6,48  | 55,29        | 4,60 | —     | 6,42  |
| VIa        | —                                                       | —               | —                                                                                 | —        | 113—115<br>(спирт)                                          | 55,17      | 4,56 | —     | 6,45  | 55,29        | 4,60 | —     | 6,42  |
| VIб        | <i>n</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | H               |  | 80       | 183—184<br>(CH <sub>3</sub> CN)                             | 50,83      | 2,64 | 24,77 | 9,07  | 50,74        | 2,75 | 24,15 | 8,66  |
| VIв        | Ph                                                      | H               | H                                                                                 | 57       | 75—76<br>(спирт)                                            | 57,41      | 3,04 | 31,19 | 7,83  | 57,30        | 2,81 | 32,02 | 7,87  |
| VIг        | <i>n</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | H               | H                                                                                 | 74       | 164—166<br>(бензол)                                         | —          | —    | 28,44 | 10,60 | —            | —    | 28,43 | 10,47 |
| VIд        | CPh <sub>3</sub>                                        | H               | H                                                                                 | 51       | 175—177<br>(спирт)                                          | —          | —    | 21,29 | 5,35  | —            | —    | 21,80 | 5,36  |
| VIе        | Ph                                                      | CH <sub>3</sub> | H                                                                                 | 70       | 84—85<br>(гексан)                                           | 58,18      | 3,27 | —     | —     | 58,37        | 3,24 | —     | —     |
| VIж        | Ph                                                      | H               | CH <sub>3</sub>                                                                   | 70       | 104—106<br>(спирт)                                          | 57,54      | 3,17 | —     | —     | 58,37        | 3,24 | —     | —     |
| VIз        | <i>n</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub> | H                                                                                 | 75       | 135—137<br>(спирт)                                          | 52,02      | 2,63 | —     | 10,02 | 52,05        | 2,65 | —     | 10,11 |

\* Соотношение Va : VIa = 2,3 : 1.

C 62,43; H 3,76; F 16,47; N 8,09. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1595, 1630, 1680, 1710. ПМР спектр (в  $\text{CCl}_4$ ): 4,3 с ( $\text{OCH}_3$ ); 6,9—7,8 м ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (в  $\text{CCl}_4$ ): —20 с ( $\text{CF}_3$ ).

Таблица 2

2-Гексафторизопротилден-3-иминоиндоллины (V)  
и 2-гексафторизопротил-3-иминоиндоленины (VI)

| Соединение | ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$                                           | Спектр ЯМР $^{19}\text{F}$ (в ацетоне)*                 |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Va         | 1612 (C=C), 1660 (C=N), 1705 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ), 3360 (NH)            | —22,3 к ( $\text{CF}_3$ ),<br>—24,3 к ( $\text{CF}_3$ ) |
| VIa        | 1620, 1640 (C=N), 1725 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ )                             | —13,2 д ( $\text{CF}_3$ ) <sub>2</sub> CH               |
| Vб         | —                                                                             | —21,4 к ( $\text{CF}_3$ ), —22,6 к ( $\text{CF}_3$ )    |
| VIб        | 1600, 1615 (п.а.), 1670, 1700 ( $\text{NO}_2$ , $\text{CO}_2\text{Et}$ , C=N) | —13,7 д ( $\text{CF}_3$ ) <sub>2</sub> CH               |
| Vв         | 1620 (C=C), 1660 (C=N), 3480 (NH)                                             | —21,6 к ( $\text{CF}_3$ ), —22,9 к ( $\text{CF}_3$ )    |
| VIв        | 1620, 1640 (C=N)                                                              | —14,4 д ( $\text{CF}_3$ ) <sub>2</sub> CH**             |
| Vг         | 1615 (C=C), 1670 (C=N), 3400 (NH)                                             | —21,8 к ( $\text{CF}_3$ ), —23,2 к ( $\text{CF}_3$ )    |
| VIг        | 1610 (C=N), 1660 (C=N)                                                        | —13,9 д ( $\text{CF}_3$ ) <sub>2</sub> CH               |
| VIд        | 1610, 1650 (C=N)                                                              | —13,6 д ( $\text{CF}_3$ ) <sub>2</sub> CH               |
| Ve         | —                                                                             | —21,5 к ( $\text{CF}_3$ ), —22,7 к ( $\text{CF}_3$ )    |
| VIe        | 1620, 1640 (C=N)                                                              | —14,1 д ( $\text{CF}_3$ ) <sub>2</sub> CH               |
| Vж         | 1620 (C=C), 1670 (C=N), 3500 (NH)                                             | —22,0 к ( $\text{CF}_3$ ), —23,8 к ( $\text{CF}_3$ )    |
| VIж        | 1620, 1660 (C=N)                                                              | —14,1 д ( $\text{CF}_3$ ) <sub>2</sub> CH               |
| Vз         | —                                                                             | —20,5 к ( $\text{CF}_3$ ), —21,5 к ( $\text{CF}_3$ )    |
| VIз        | 1620, 1665 (C=N)                                                              | —13,4 д ( $\text{CF}_3$ ) <sub>2</sub> CH               |

\*  $J_{\text{FH}} \approx 8$  Гц,  $J_{\text{FF}} \approx 10$  Гц. \*\* в эфире.

При перекристаллизации из водного спирта дигидрофуран XIIб изомеризуется в пирролин XIIIб, выделенный в виде гидрата с т. пл. 178—180°. Найдено %: C 59,28; H 4,08; F 16,09; N 7,54.  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Вычислено %: C 59,34; H 4,12; F 15,66; N 7,69. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1600, 1650, 1680, 3200—3320. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (в ацетоне): —24 с ( $\text{CF}_3$ ).

### ՀԱՌՈՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԵՏԵՐՈԿՈՒՄՈՒԼԵՆՆԵՐ

XXI. ԱՋՈՏԻ ԵՎ ԱԾԵԱԾՆԻ ՄՈՏ ԳՏԵՎՈՂ ՏԵՂԱԿԱԼԻՋԵՆԵՐԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ՀԱՌՈՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԿԵՏԵՆԻՄԻՆԵՐԻ ՑԻԿԼՈՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ  
ՈՒՂՂՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՀԵՏՑՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ե. Պ. ՂԱՄԲԱՐՅԱՆ, Է. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Դ. Պ. ԴԵԼՑՈՎԱՆ Ե Զ. Վ. ՍԱՀՐՈՆՈՎԱՆ

Հաստատված է, որ էլեկտրոնոակցեպտոր տեղակալիչները նպաստում, իսկ էլեկտրոնոդոնոր տեղակալիչները արգելակում են N-արիլ-քիս(տրիֆտորմեթիլ)կետենիմինների 1,4-ցիկլոմիացման ռեակցիաները ֆենիլացետիլենի, վինիլթերի և իզոնիտրիլների հետ: Փաստարկներ են բերվում N-արիլկետենիմինների «դիենային սինթեզի» ռեակցիայի մեխանիզմի երկփուլության օգտին:



## FLUORINE CONTAINING HETEROCUMULENES

### XXI. THE EFFECT OF THE SUBSTITUENTS AT THE NITROGEN AND CARBON ATOMS UPON THE DIRECTION AND EASY OF CYCLOADDITION REACTIONS OF KETENEIMINES CONTAINING FLUORINE

N. P. GAMBARIAN, E. A. AVETISSIAN, D. P. DELTSOVA  
and Z. V. SAFRONOVA

The electron acceptor substituents have been found to promote while the electron donor ones to inhibit the 1,4-cycloaddition reaction of *N*-aryl-*bis*(trifluoromethyl)keteneimines with phenylacetylene, viny ethers and isonitriles. Data have been obtained indicating a two-step reaction mechanism.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Симонян, Э. В. Сафронова, Н. П. Гамбарян, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, 358.
2. Н. П. Гамбарян, Э. А. Аветисян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 358.
3. Д. П. Дельцова, Н. П. Гамбарян, Ю. В. Зельфман, И. Л. Кнунянц, ЖОрХ, 8, 856 (1972).
4. Д. П. Дельцова, Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 858.
5. Д. П. Дельцова, Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 355.
6. Ю. В. Зефман, Д. П. Дельцова, Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1795.
7. Е. Г. Тер-Габриэлян, Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2562.
8. A. Krebs, H. Krimling, Angew. Chem., 83, 401 (1971).
9. Н. П. Гамбарян, Усп. хим., 45, 1251 (1976).