

Л.М. Ягупольский, К.И. Петко, М.И. Дронкина

РЕАКЦИИ N,N-ДИЭТИЛАМИДИНОВ И N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛГУАНИДИНА С ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОЙ СЕРОЙ

Найдено, что при взаимодействии диалкиламидинов и тетраалкилгуанидинов с четырехфтористой серой происходит замещение имидной группы на атомы фтора. Показано, что такое замещение проходит в значительно более мягких условиях, чем аналогичная реакция для карбонилсодержащих соединений.

Четырехфтористая сера широко применяется для замены на атомы фтора карбонильного кислорода в альдегидах, кетонах и для превращения карбоксильной группы в трифторметильную [1]. В диэтиламиде бензойной кислоты также можно заменить атом кислорода атомом фтора в жестких условиях в присутствии KF [2, 3].

Нами найдено, что на атомы фтора при действии четырехфтористой серы можно заменить не только атомы кислорода, но и имино-группы или их N-триметилсилильные производные, например в амидах и гуанидах. При этом, в отличие от амидов, замена имидной или триметилсилилимидной группы на атомы фтора проходит в очень мягких условиях (от -60°C до комнатной температуры). Реакцию проводят в стеклянной посуде в растворе эфира. В этих условиях фенол-N,N-диэтил-N'-триметилсилиламин (I) превращается в диэтил- α,α -дифторбензиламин (II) с выходом 65 %.

N,N,N',N'-Тетраметил-N''-триметилсилилгуанидин (III) реагирует с четырехфтористой серой с образованием тетраметилдифторметиленамина (IV), полученного в виде масла, неустойчивого при хранении в стеклянной посуде. Соединение IV было синтезировано ранее другим методом — взаимодействием тетраметилхлорформамидиний хлорида с тетраметиламмоний фторидом [4]. Спектральные данные полученного нами продукта полностью соответствуют описанным в литературе.

Для введения в эту реакцию перфторалкил-N,N-диэтиламидинов не обязательно получать их триметилсилильные производные. *n*-Перфторгексил-N,N-диэтиламин (V) при реакции с четырехфтористой серой в присутствии избытка триэтиламина образует *n*-перфторгептилдиэтиламин (VI) с выходом 53 % (см. схему).

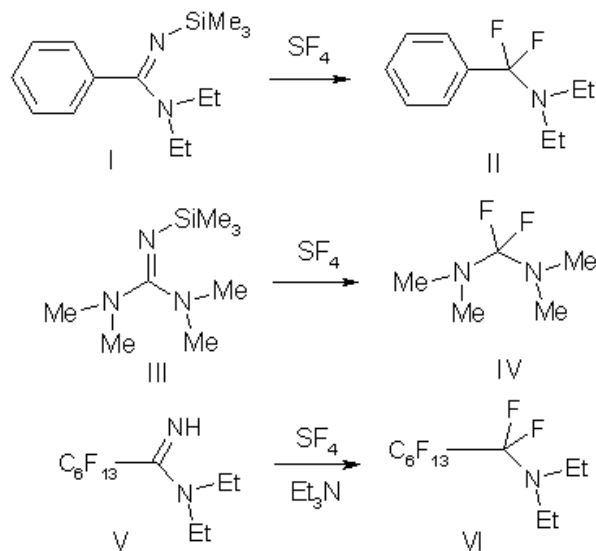
Таким образом, при действии четырехфтористой серы может происходить замена иминной группы в амидах или гуанидах на ато-

мы фтора, причем такая замена происходит в значительно более мягких условиях, чем аналогичная замена карбонильного кислорода.

Спектры ЯМР ^1H (300 МГц) и ^{19}F (282.2 МГц) снимали на приборе Varian VXR-300 в растворе CDCl_3 , используя TMS и CFCl_3 в качестве внутреннего стандарта. Реакции проводили в прокаленной в токе сухого аргона стеклянной посуде. Использовали диэтиловый эфир, перегнанный над алюмогидридом лития.

Фенол-N,N-диэтил-N'-триметилсилиламин (I) получали по методу [5].

Диэтил- α,α -дифторбензиламин (II). В раствор 1.46 г (0.006 моль) фенол-N,N-диэтил-N'-триметилсилиламина (I) в 20 мл эфира добавили 2 капли безводного триэтиламина. Реакционную смесь охлаждали до -80°C и при этой температуре конденсировали 1.3 г (0.012 моль) четырехфтористой серы. Реакционную смесь нагревали до комнатной температуры в течение 2 ч и перемешивали еще 2 ч. Фильтровали в инертной сухой атмосфере. Фильтрат упарили, остаток перегнали в вакууме из кварцевой колбы.



Выход 65 %, т.кип. 87—88 °С (10 мм. рт.ст.).

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.09 т (6H, CH_3), 3.72 кв (4H, CH_2), 7.2–7.8 м (5H, аром). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.): –74.1с (2F, CF_2). В литературе [2, 3] приведены: т.кип. 54—55 °С (0.4 мм. рт. ст.), спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.): –73.9 с (2F, CF_2).

Найдено, %: N 7.44. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{N}$. Вычислено, %: N 7.16.

N,N,N',N'-Тетраметил-*N''*-триметилсилилгуанидин (III) получали по методу [6].

Тетраэтилдифторметилендиамин (IV). В раствор 1.9 г (0.01 моль) *N,N,N',N'*-тетраметил-*N''*-триметилсилилгуанидина (III) в 50 мл эфира добавили 2 капли безводного триэтиламина. Реакционную смесь охлаждали до –80 °С и при этой температуре конденсировали 2.16 г (0.02 моль) четырехфтористой серы. Реакционную смесь нагревали до –5 °С за 2 ч и перемешивали еще 2 ч при 0 °С. Фильтровали в инертной сухой атмосфере. Фильтрат упарили. Остаток — коричневое масло. Выход 90 %.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 3.09 с (6H, CH_3). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.): –97.3 с (2F, CF_2). В литературе [4] приведен спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.): –73.9 с (2F, CF_2).

n-Перфторгептилдиэтиламин (VI). В раствор 2.1 г (0.005 моль) *n*-перфторгексил-*N,N*-диэтиламина (V) в 50 мл безводного эфира добавили 1 г (0.01 моль) безводного триэтиламина. Реакционную смесь охлаждали в инертной сухой атмосфере до –80 °С и при этой температуре конденсировали 1.1 г (0.01 моль) четырехфтористой серы. Реакционную смесь нагревали до 0 °С за 2 ч и перемешивали еще 2 ч при комнатной температуре. Фильтровали в инертной сухой атмосфере. Фильтрат упари-

ли. Остаток — коричневое масло. Сырой продукт перегнали в вакууме. Получено 1.2 г бесцветной жидкости с т.кип. 50—52 °С (0.5 мм. рт.ст.). Выход 53 %.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.28 т (6H, CH_3), 3.81 кв (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.): –81.3 с (3F, CF_3), –88.9 с (2F, CF_2), –120.6 с (2F, CF_2), –122.2 с (4F, CF_2), –122.9 с (2F, CF_2), –126.4 с (2F, CF_2).

Найдено, %: N 3.44. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_{15}\text{N}$. Вычислено, %: N 3.17.

РЕЗЮМЕ. Знайдено, що при взаємодії діалкіламідинів та тетраалкілгуанідинів з тетрафторидом сірки проходить заміщення імідної групи на атоми фтору. Показано, що таке заміщення проходить за більш м'яких умов, ніж аналогічна реакція для карбонільних сполук.

SUMMARY. It was found, that the interaction of the dialkylamidines and tetraalkylguanidines with sulfur tetrafluoride leads to substitution of the imido group to the fluorine atoms. This reaction takes place in the much more mild condition than such reaction for the carbonyl compounds.

1. Новые фторирующие агенты в органическом синтезе / Ред. Л.С. Герман, Л.С. Земсков. -Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1987. -С. 197—256.
2. Dmowski W., Kaminski M. // Pol. J. Chem. -1982. -56, № 10–12. -P. 207—219.
3. Dmowski W., Kaminski M. // J. Fluor. Chem. -1983. -23, № 2. -P. 207—219.
4. Kolomeitsev A.A., Bissky G., Kirsch P., Rosenthaler G.-V. // Ibid. -2000. -103, № 2. -P. 159—161.
5. Саница А.Д., Кальченко В.И. // Доп. АН УРСР. -1977. -№ 11. -С. 1007—1009.
6. Chaudry S.C., Kummer P. // J. Organomet. Chem. -1988. -339, № 3. -P. 241—252.