

И. Л. КНУНЯНЦ, член-корреспондент АН СССР

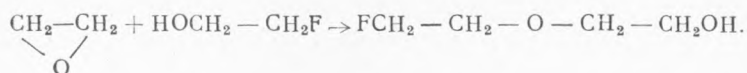
### О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ С ФТОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

Расщепление алифатических трехчленных окисей легко достигается при действии на них разнообразных веществ, содержащих подвижные атомы водорода. Рассмотрение ряда расщепляющих агентов показывает, что разрыв окисного кольца достигается веществами с широким диапазоном активности атомов водорода. В этом свете тем более странными явились отрицательные результаты опытов расщепления окиси этилена фтористым водородом. Swarts<sup>(1)</sup>, подробно исследовавший действие фтористоводородной кислоты на окись этилена, показал, что 30% плавиковая кислота гидратирует окись этилена в этиленгликоль, причем параллельно в незначительном количестве получают полиэтиленгликоли. Эпихлоргидрин в этих же условиях образует смесь монохлоргидрина глицерина, диглицеринхлоргидрина в высококипящих хлорсодержащих веществ не выясненного строения.

Swarts приходит к выводу о невозможности расщепления окисей с образованием соответствующих фторгидринов. Действие на окись этилена безводного фтористого водорода, изучавшееся ранее нами в самых разнообразных условиях, как показал опыт, приводит к цепной полимеризации окиси этилена с обрывом цепей или водою, присутствующей в реакционной массе, или фтористым водородом. При этом образуются полиэтиленгликоли и полиэтиленфторгидрины с очень незначительным содержанием фтора. Продукт нормального взаимодействия — этиленфторгидрин, если и образуется, то в исчезающе малом количестве.

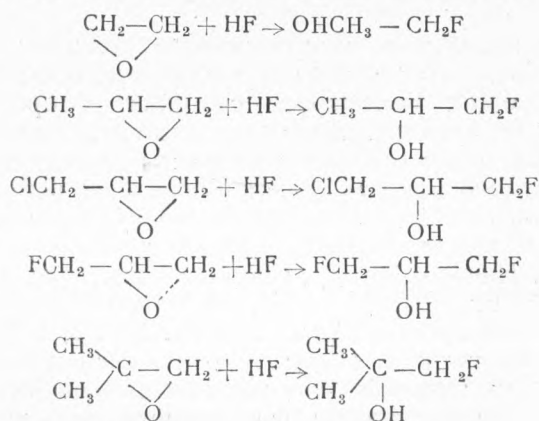
Попытки уменьшения полимеризующего действия фтористого водорода применением его этерата или взаимодействием веществ в условиях, обеспечивающих мономерное состояние фтористого водорода, также к успеху не привели. Положительные результаты были достигнуты при реакции окиси этилена с фтористым водородом в разбавленном растворе серного эфира. Сильное разбавление раствора, неизбежно влекущее уменьшение числа соударений молекул окиси, предотвратило полимеризацию и сделало превалирующей реакцию образования этиленфторгидрина. Нагревание 5% эфирного раствора окиси этилена с избытком фтористого водорода привело к гладкому образованию этиленфторгидрина с выходом в 40% от теории. Выход этиленфторгидрина находится в зависимости от концентрации окиси этилена в растворе серного эфира. Так, этиленфторгидрин с заметными выходами (4—5%) появляется при действии фтористого водорода лишь на 20% растворы окиси, и наибольшие выходы достигаются при содержании окиси в серном эфире в 5—6%. Исследование показало, что в результате действия фтористого водорода на окись этилена кроме этиленфторгидрина образуется β-фторэтиловый эфир гликоля, 5—10% от теории, считая на

окись этилена. Строение его было доказано превращением его в  $\beta$ ,  $\beta'$ -фторхлордиэтиловый эфир и реакцией окиси этилена с этиленфторгидрином:



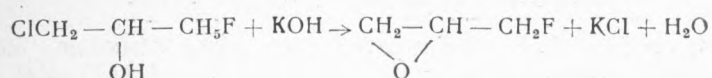
В продуктах реакции содержатся также полиэтиленфторгидрин и довольно значительное количество винного спирта и моноэтилового эфира гликоля (до 10%). После работ Callott'a и Tinker'a (2), показавших якобы неспособность фтористого водорода к расщеплению простых эфиров, обнаружение винного спирта и этилового эфира гликоля казалось столь неожиданным, что наличие их в продуктах реакции вначале было приписано нечистоте примененного в качестве растворителя серного эфира. Однако опыты, поставленные с абсолютным серным эфиром, обработанным магниийодметилом, не оставили сомнений в образовании спирта за счет расщепления серного эфира фтористым водородом. Как уже было указано, выход этиленфторгидрина в этих условиях достигает 40% от теории; если принять во внимание также то количество этиленфторгидрина, которое успевает за время сравнительно медленно протекающей реакции окиси этилена с фтористым водородом прореагировать с окисью этилена в  $\beta$ -фторэтиловый эфир этиленгликоля (10%), то общий выход этиленфторгидрина составит около 50% от теории. На выходе этиленфторгидрина, кроме концентрации окиси, существенным образом сказывается содержание воды в серном эфире, применяемом в качестве растворителя.

Сильно обводненный эфир неприменим вследствие значительной гидратации окиси в гликоль. Оптимальным является содержание воды в эфире 1,5—2%. Таким образом, этиленфторгидрин становится доступным соединением, могущим послужить источником получения разнообразных фторорганических веществ. Новый метод образования фторуглеродной связи, найденный в расщеплении окиси этилена фтористым водородом, был распространен на прочие алифатические окислы. Так, в аналогичных условиях были получены: пропиленфторгидрин (2-фторпропанол-1) из окиси пропилена, симметричный хлорфторгидринглицерин (1-хлор-фторпропанол-2) из эпихлоргидрина, симметричный дифторгидринглицерин (1,3-дифторпропанол-2) из эпифторгидрина и 1-фтор-2-метилпропанол-2 из окиси изобутилена; в последнем случае, кроме изобутиленфторгидрина, образуется тетраметилдиоксан



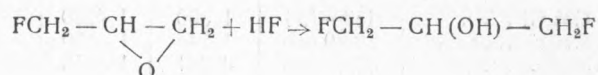
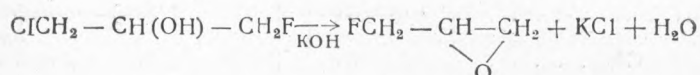
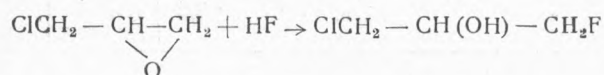
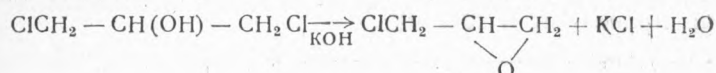
Порядок присоединения фтористого водорода к гомологам окиси этилена и строение полученных соединений были доказаны рядом превращений полученных фторгидринов. Так, при окислении хлорфтор-

гидрина глицерина получен 1, 3-фторхлорацетон. Строение хлорфторгидрина глицерина доказано также превращением его в эпифторгидрин под действием едкого кали, протекающим с выходом до 75% от теории.



Полученные фторгидрины были охарактеризованы в виде соответствующих эфиров фенол- и нафтил-карбаминовой кислоты.

Рядом превращений, исключая сомнения в строении полученных веществ, достигнуто своеобразное замещение атомов хлора на фтор в дихлоргидрине глицерина.



Хорошие выходы и простота техники выполнения реакций позволяют говорить о широком применении нового метода получения разнообразных фторорганических веществ, совершенно недоступных для получения ранее имевшимися методами.

### Экспериментальная часть

1-фторэтанол-2. В стальной баллон, рассчитанный на работу под давлением, вносилось 500 мл серного эфира. В охлажденный холодильной смесью эфир осторожно вливалось 20 г безводного фтори-стого водорода и 20 г очищенной от примесей сухой окиси этилена. Баллон герметично закрывался и нагревался на кипящей водяной бане в течение шести часов. По окончании нагревания охлажденная реакционная масса осторожно нейтрализовалась кальцинированной содой до нейтральной реакции на конго. Эфирный раствор сливался с осадка. Эфир отгонялся, остаток сушился над безводным KF и фракционировался; в результате фракционирования продукта, полученного из 190 г окиси этилена, были выделены следующие фракции: 78—80° 3,2 г; 98—105° 122,5 г; 132—135° 37 г; 172—174° 21 г и высококипящий остаток 48 г.

Фракция с температурой кипения 98—105° представляет собой практически чистый этиленфторгидрин. Повторная перегонка дает чистый продукт с т. кип. 102—104° (выход 40% от теории). Этиленфторгидрин — прозрачная, подвижная, бесцветная жидкость с слабым приятным запахом. Т. кип. 102—104°;  $d_{20}^{20} = 1,102$ ;  $n_D^{20} = 1,364$ ;  $MR_{\text{выч}} = 12,83$ ;  $MR_{\text{найд}} = 12,98$ .

$\alpha$ -нафтилуретан — бесцветные иглы (из лигроина), т. пл. 125—127°.

Найдено %: N 6,27.  
Для  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{F}$  вычислено %: N 6,00.

Фракция 132—135° — моноэтиловый эфир гликоля, прозрачная, бесцветная, подвижная жидкость;  $d_{20}^{20} = 0,9588$ ;  $n_D^{20} = 1,4085$ ;  $MR_{\text{выч}} = 23,87$ ;  $MR_{\text{найд}} = 23,74$ .

Найдено %: С 52,8, Н 10,9.  
Для  $C_4H_{10}O_2$  вычислено %: С 52,30, Н 11,00.

Фракция 172—174° —  $\beta$ -фторэтиловый эфир гликоля — бесцветная жидкость с приятным запахом;  $d_{20}^{20} = 1,1150$ ;  $n_D^{20} = 1,4130$ ;  $MR_{\text{выч}} = 23,74$ ;  $MR_{\text{найд}} = 24,17$ .

Найдено %: С 44,1, Н 8,38.  
Для  $C_4H_9O_2F$  вычислено %: С 44,4, Н 8,33.

Все последующие опыты расщепления трехчленных окисей (окиси пропилена, эпихлоргидрина, эпифторгидрина, окиси изобутилена) безводным HF проводились в аналогичных условиях. Константы полученных соединений приведены в таблице.

Формула	Т. кип. в °С	Уд. вес при 20°	Кэф. лучепреломления	Примечание
$FCH_2-CH_2OH$ . . . . .	102—104	1,102	1,3640	$\alpha$ -нафтилуретан, т. пл. 125—127°
$FCH_2-CH(OH)-CH_3$ . . . . .	107—108	1,021	1,3822	$\alpha$ -нафтилуретан, т. пл. 81—83°
$FCH_2-CH(OH)-CM_2Cl$ . . . . .	153—156	1,300	1,4360	
$FCH_2-CH(OH)-CH_2F$ . . . . .	50/40 мм	1,244	1,3800	
$(CH_3)_2-C(OH)-CH_2F$ . . . . .	58/82 мм	0,961	1,3913	

Эпифторгидрин. Эфирный раствор 1,3-фторхлорпропанола-2 обрабатывался безводным порошкообразным КОН. Получен эпифторгидрин с т. кип. 85—86,5°;  $d_{20}^{20} = 1,090$ ;  $n_D^{20} = 1,3730$ . Выход 75% от теории.

Найдено %: С 46,93, Н 7,08.  
Для  $C_3H_5OF$  вычислено %: С 47,37, Н 6,58.

Выводы. 1. Показано, что алифатические трехчленные окиси гладко реагируют с безводным фтористым водородом с образованием фторгидринов гликолей.

2. При нагревании разбавленных эфирных растворов соответствующих окисей с безводным фтористым водородом получены с хорошими выходами: этиленфторгидрин, пропиленфторгидрин, 1,3-фторхлорпропанол-2, 1,3-дифторпропанол-2, изобутиленфторгидрин и др.

3. Доказано, что порядок присоединения фтористого водорода к окисям аналогичен порядку присоединения остальных галоидводородов.

4. Найденный новый метод образования фторуглеродной связи в значительной степени меняет положение со степенью доступности фторпроизводных алифатического ряда.

Поступило  
11 VI 1946

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> F. Swarts, Bull. Acad. Roy. Belg., 7, 17 (1914); 1, 1551 (1914). <sup>2</sup> W. Callott and Y. Tinker, J. Am. Chem. Soc., 61, 1010 (1939).