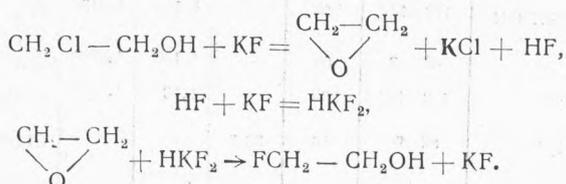


Член-корреспондент АН СССР И. Л. КНУНЯНЦ, О. В. КИЛЬДИШЕВА
и Э. Г. БЫХОВСКАЯ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ С ФТОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ. II

В сообщении (1) была описана новая реакция расщепления алифатических окисей фтористым водородом, приводящая к фторгидринам гликолей. Другим путем получения фторгидринов гликолей и, в частности, этиленфторгидрина мог бы явиться непосредственный обмен атомов хлора на фтор в этиленхлоргидрине с помощью фтористого калия. Эта реакция, как показал опыт, протекает в две стадии и в конечном счете сводится к взаимодействию окиси этилена, вначале образующейся из этиленфторгидрина под действием фтористого калия с бифторидом калия. Этиленхлоргидрин при нагревании с безводным фтористым калием отщепляет хлористый водород и количественно образует окись этилена, которая может быть выделена, если реакцию вести в открытых сосудах. Хлористый водород обменной реакцией с фтористым калием дает хлористый калий и фтористый водород; последний с фтористым калием образует бифторид.



Таким образом, фтористый калий в этой реакции играет роль своеобразного щелочного агента. Аналогичным образом из монохлоргидрина глицерина образуется глицидный спирт, а из дифторгидрина глицерина — эпихлоргидрин. „Щелочные“ свойства фтористого калия настолько сильно выражены, что с его помощью представляется возможным отщепление хлористого водорода из галоидных соединений с образованием олефинов. Так, борнилхлорид при нагревании с безводным фтористым калием образует камфен с почти количественными выходами.

Если реакцию этиленхлоргидрина с безводным фтористым калием проводить под давлением или нагревать в автоклаве окись этилен с бифторидом, то образуется этиленфторгидрин с выходом до 35—40% от теории. Таким образом, реакция этиленхлоргидрина с фтористым калием принципиально является лишь вариацией ранее показанной нами реакции окисей с фтористым водородом.

Уже в первом сообщении был описан ряд реакций, приводящих к фторсодержащим веществам: хлорфторацетону, эпифторгидрину и др. Дальнейшими превращениями было достигнуто получение: фторацеталей, фторзамещенных кислот фторированных простых и

Таблица I

Ф о р м у л а	Температура кипения °С	Давление мм НГ	Т. пл. °С	Удельн. вес. при 20°	Коеф. луче-преломления при 20°	Метод получения
$\text{FC}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	102-104	760	—	1,102	1,3640	$\text{CH}_2-\text{CH}_2 + \text{HF};$ $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{OH} + \text{KF}$
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F}$	—	—	125-127	—	—	$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NCO}$
$\text{FCH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	107-108	760	—	1,021	1,3822	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 + \text{HF}$
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{F} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	—	—	81-83	—	—	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{F} +$ $+ \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NCO}$
$\text{FCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$	153-156	760	—	1,300	1,4360	$\text{ClCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 + \text{HF}$
$\text{FCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{F}$	58-60	40	—	1,244	1,3820	$\text{FCH}_2\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{HF}$
$\text{FCH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ OH	58-59	82	—	0,9610	1,3913	$\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2 + \text{HF}$
$\text{FCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ O	85-86,5	760	—	1,090	1,3730	$\text{FCH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KOH}$
$\text{FCH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl}$	141,5-143,5	760	—	1,296	1,4235	$\text{FCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$
$\text{FCH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl}$ N-NH-CO-NH ₂	—	—	111-112	—	—	$\text{FCH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl} +$ $+ \text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$
$\text{FCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	172-174	760	—	1,114	1,4130	$\text{CH}_2-\text{CH}_2 + \text{FCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$
$\text{ClCH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	42-43	60	—	1,190	1,4120	$\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{OH} + (\text{CH}_2\text{O})_3 + \text{HCl}$
$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	142-147	760	—	1,137	1,4170	$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{SOCl}_2$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	88-90	16	36,5	—	—	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} +$ $+ \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
$\text{CH}_2\begin{matrix} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{matrix}$	162-164	760	—	1,130	1,3860	$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + (\text{CH}_2\text{O})_3 + \text{HCl}$
$\text{CH}_3-\text{CH}\begin{matrix} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{matrix}$	80 167-168	30 760	—	1,091	1,3936	$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} +$ $+ \text{CuSO}_4$
$\text{FCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	65-66	760	—	1,141	1,3572	$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaNO}_2 + \text{HCl}$
$\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F})_3$	114-116	8	—	1,285	1,4170	$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{PCl}_3$
$\text{O}=\text{P}\begin{matrix} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \\ \text{Cl} \end{matrix}$	106-107	30	—	1,537	1,4400	$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{POCl}_3$
$\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F})_2$	169	11	—	1,365	1,4043	$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{POCl}_3$
$\text{SO}_2\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{matrix}$	80	18	—	1,497	1,4298	$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{SO}_2\text{Cl}_2$
$\text{SO}_2\begin{matrix} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{matrix}$	82-84	2	—	1,319	1,4080	$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{SO}_2\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{matrix}$
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	174-175	10	—	1,290	1,5110	$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{ClSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$

Ф о р м у л а	Температура кипения °С	Давление мм Hg	Т. пл. °С	Удельн. вес. при 20°	Коэф. луче-преломления при 20°	Метод получения
$\text{FCH}_2\text{CH}_2-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{cases}$	107—109	760	—	0,878	1,4000	$\text{CH}_3 \begin{cases} \text{SO}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F}+ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH} \end{cases} + \text{HN}$
$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$	—	—	131—136	—	—	$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{пикрино-}$ вая кислота
$\begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	57—60	14	—	1,064	1,4665	$\text{CH}_3 \begin{cases} \text{SO}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F}+ \\ \text{---} \\ \text{---} \end{cases} + \text{BrMg} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \end{matrix}$
$\text{O}=\text{C} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{cases}$	129—131	760	—	1,362	1,4020	$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{COCl}_2$
$\text{O}=\text{C} \begin{cases} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{cases}$	95—98	16	—	1,255	1,3940	$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH} +$ $+ \text{ClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{F}$
$\text{CH}_2\text{F}-\text{COOH}$	165	760	—	—	—	$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}$
$\text{CH}_2\text{F}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{Cl} \end{matrix}$	72—75	760	—	1,381	1,4000	$\text{FCH}_2\text{COONa} + \text{PCl}_3$
$\text{CH}_2\text{F}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{matrix}$	78—80	35	—	1,280	1,3900	$\text{CH}_2\text{I}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{matrix} + \text{HgF}_2$
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{matrix}$	187—190	760	—	1,407	1,3900	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{Cl} \end{matrix} + \text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
$\text{CH}_2\text{Br}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{matrix}$	87—90	13	—	1,659	1,4350	$\text{CH}_2\text{Br}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{Cl} \end{matrix} + \text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
$\text{CH}_2\text{I}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{matrix}$	99—105	15	—	1,591	1,5080	$\text{CH}_2\text{IC} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{Cl} \end{matrix} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{F}$
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{matrix}$	115—116	760	—	1,090	1,3820	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{Cl} \end{matrix} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{F}$
$\text{CH}_2\text{F}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{OCH}_2 \begin{cases} \text{CH}_2\text{F} \\ \text{CH}_3 \end{cases} \end{matrix}$	166—168	760	—	1,202	1,3980	$\text{CH}_2\text{IC} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{OCH} \begin{cases} \text{CH}_2\text{F} \\ \text{CH}_3 \end{cases} \end{matrix} + \text{HgF}_2$
$\text{CH}_2\text{I}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{OCH} \begin{cases} \text{CH}_2\text{F} \\ \text{CH}_3 \end{cases} \end{matrix}$	100—104	15	—	1,780	1,4918	$\text{CH}_2\text{I}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{Cl} \end{matrix} + \text{HOCH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{F} \end{cases}$
$\text{CH}_2\text{FC} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{OCH} \begin{cases} \text{CH}_2\text{F} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{cases} \end{matrix}$	121	10	—	1,414	1,4295	$\text{CH}_2\text{IC} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{OCH} \begin{cases} \text{CH}_2\text{F} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{cases} \end{matrix} + \text{HgF}_2$
$\text{CH}_2\text{I}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{OCH} \begin{cases} \text{CH}_2\text{F} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{cases} \end{matrix}$	113—115	6	—	1,907	1,5180	$\text{CH}_2\text{IC} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{Cl} \end{matrix} + \text{OHCH} \begin{cases} \text{CH}_2\text{F} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{cases}$

сложных эфиров, фторзамещенных эфиров минеральных кислот, фторалкиламинов, фторированных углеводородов и т. п. Типы и свойства вновь полученных фторидов сведены в табл. 1.

Среди производных фторгидринов особое место занимают сложные эфиры, легко получаемые действием на фторгидрины галоидангидридов органических и неорганических кислот: три- β -фторэтилфосфит, три- β -фторэтилфосфат, бис- β -фторэтилсульфат, β -фторэтилхлорсульфат, β -фторэтилхлоркарбонат, ди- β -фторэтилкарбонат, β -фторэтилнитрит, β -фторэтилпаратолуолсульфонат, β -фторэтилбензолсульфонат и др.

Ряд этих эфиров (сульфокислот) обладает сильным алкилирующим действием и с их помощью, благодаря известной прочности фторуглеродной связи, было достигнуто β -фторэтирование ряда соединений.

Так, с помощью β -фторэтиловых эфиров сульфокислот были получены: β -фторфенетол из фенола, 1, 2-фториодэтан из иодистого калия, β -фтортриэтиламин из диэтиламина, β -фторэтилбензол из фенилмагнийбромида и др. Таким образом, сделались доступными фторпроизводные самых разнообразных классов органических веществ, содержащие атомы фтора в β -положении.

Типовой эксперимент β -фторэтиловый эфир *p*-толуолсульфокислоты. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, вносилось 3 моля этиленфторгидрина 1 моль *p*-толуолсульфохлорида и при охлаждении снегом и непрерывном энергичном перемешивании при температуре 6—10° постепенно приливался 30% раствор едкого натра, до исчезающей щелочной реакции на фенолфталеин, после чего реакционная масса перемешивалась еще в течение 5—8 час. Осадок NaCl отфильтровывался. Нижний слой отделялся, промывался водой, сушился в вакууме и перегонялся при уменьшенном давлении; верхний слой, содержащий избыточный этиленфторгидрин, вновь употреблялся для следующего опыта. Т. кип. β -фторэтилового эфира *p*-толуолсульфокислоты 174—175° при 10 мм. Выход 90—95% от теории

Найдено %: С 48,90; Н 5,20.

Для $C_9H_{11}O_3SF$ вычислено %: С 49,54; Н 5,04.

β -фторфенетол. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, вносились 30 мл метилового спирта и 1,15 г металлического натрия (0,05 моля). Метилат охлаждался, смешивался с 4,7 г чистого фенола (0,05 моля) и, при энергичном встряхивании, с 11 г (0,05 моля) β -фторэтилового эфира *p*-толуолсульфокислоты. Через 20 мин. выпала натриевая соль *p*-толуолсульфокислоты. Для окончания реакции реакционная масса нагревалась на водяной бане в течение 4 час. Метилловый спирт отгонялся, остаток обрабатывался водой, и фторфенетол извлекался эфиром. Эфирный раствор многократно промывался 30% раствором NaOH, затем водой и сушился над свежепрокаленным фтористым калием. Эфир отгонялся, и остаток перегонялся в вакууме. Выделено 4 г β -фторфенетола. Выход 57% от теории.

β -фторфенетол — бесцветные пластинчатые кристаллы с т. пл. 36,5° и т. кип. 89—90° при 16 мм.

Найдено %: С 68,30; Н 6,68.

Для C_9H_9OF вычислено %: С 68,57; Н 6,42.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
30 IV 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Л. Кнунянц, ДАН, 55, № 36 (1947).