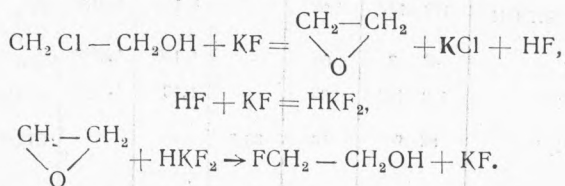


Член-корреспондент АН СССР И. Л. КНУНЯНЦ, О. В. КИЛЬДИШЕВА
и Э. Г. БЫХОВСКАЯ

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 | $\text{CH}_3 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{SO}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} +$ $+ \text{HN} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$ |
| $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ | — | — | 131—136 | — | — | $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{пикрино-}$ вая кислота |
| $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ | 57—60 | 14 | — | 1,064 | 1,4665 | $\text{CH}_3 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{SO}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} +$ $+ \text{BrMg} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ |
| $\text{O}=\text{C} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{cases}$ | 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 | — | — | — | $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}$ |
| $\text{CH}_2\text{F}-\text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{Cl} \end{cases}$ | 72—75 | 760 | — | 1,381 | 1,4000 | $\text{FCH}_2\text{COONa} + \text{PCl}_3$ |
| $\text{CH}_2\text{F}-\text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{cases}$ | 78—80 | 35 | — | 1,280 | 1,3900 | $\text{CH}_2\text{I}-\text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{cases} + \text{HgF}_2$ |
| $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{cases}$ | 187—190 | 760 | — | 1,407 | 1,3900 | $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{Cl} \end{cases} + \text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |
| $\text{CH}_2\text{Br}-\text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{cases}$ | 87—90 | 13 | — | 1,659 | 1,4350 | $\text{CH}_2\text{Br}-\text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{Cl} \end{cases} + \text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |
| $\text{CH}_2\text{I}-\text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{cases}$ | 99—105 | 15 | — | 1,591 | 1,5080 | $\text{CH}_2\text{IC} \begin{cases} \text{O} \\ \text{Cl} \end{cases} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ |
| $\text{CH}_3-\text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F} \end{cases}$ | 115—116 | 760 | — | 1,090 | 1,3820 | $\text{CH}_3-\text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{Cl} \end{cases} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ |
| $\text{CH}_2\text{F}-\text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{OCH}_2 \begin{cases} \text{CH}_2\text{F} \\ \text{CH}_3 \end{cases} \end{cases}$ | 166—168 | 760 | — | 1,202 | 1,3980 | $\text{CH}_2\text{IC} \begin{cases} \text{O} \\ \text{OCH} \begin{cases} \text{CH}_2\text{F} \\ \text{CH}_3 \end{cases} \end{cases} + \text{HgF}_2$ |
| $\text{CH}_2\text{I}-\text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{OCH} \begin{cases} \text{CH}_2\text{F} \\ \text{CH}_3 \end{cases} \end{cases}$ | 100—104 | 15 | — | 1,780 | 1,4918 | $\text{CH}_2\text{I}-\text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{Cl} \end{cases} + \text{HOCH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{F} \end{cases}$ |
| $\text{CH}_2\text{FC} \begin{cases} \text{O} \\ \text{OCH} \begin{cases} \text{CH}_2\text{F} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{cases} \end{cases}$ | 121 | 10 | — | 1,414 | 1,4295 | $\text{CH}_2\text{IC} \begin{cases} \text{O} \\ \text{OCH} \begin{cases} \text{CH}_2\text{F} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{cases} \end{cases} + \text{HgF}_2$ |
| $\text{CH}_2\text{I}-\text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{OCH} \begin{cases} \text{CH}_2\text{F} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{cases} \end{cases}$ | 113—115 | 6 | — | 1,907 | 1,5180 | $\text{CH}_2\text{IC} \begin{cases} \text{O} \\ \text{Cl} \end{cases} + \text{OHCH} \begin{cases} \text{CH}_2\text{F} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{cases}$ |

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).