

А. Я. ЯКУБОВИЧ, В. А. ШПАНСКИЙ и А. Л. ЛЕМКЕ
**КОНДЕНСАЦИИ ФТОРИРОВАННЫХ ОЛЕФИНОВ
С ХЛОРИСТЫМ НИТРОЗИЛОМ**

(Представлено академиком И. Л. Кнунянц 10 III 1954)

Ранее (1) мы описали результаты исследования реакции конденсации хлорированных олефинов с хлористым нитрозилом. При этом было установлено, что в большинстве случаев присоединение хлористого нитрозила происходит в соответствии с полярностью реагирующих связей, так что положительная NO-группа направляется к отрицательно поляризованному атому углерода, связанному двойной связью, в то время как отрицательный галогид направляется к положительно заряженному углеродному атому. Представлялось интересным проследить, насколько полно будет оправдываться эта ориентация при конденсациях хлористого нитрозила с фторированными этиленовыми производными.

С этой целью мы изучали взаимодействие хлористого нитрозила с фтористым винилом, 1,2-фторхлорэтиленом, 1-фтор-2,2-дихлорэтиленом, 1,1-дифтор-2-хлорэтиленом, трифторхлорэтиленом.

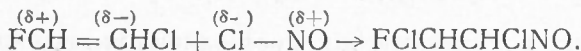
Конденсацию фтористого винила с хлористым нитрозилом (как и другие конденсации) мы проводили обычным способом — в ампулах при комнатной температуре. Молярное соотношение реагентов 1:1. При разгонке реакционной смеси, наряду с веществом, не содержащим азота (1,2-дихлор-1-фторэтан), основным продуктом реакции было выделено соединение с т. кип. 55,5° (18 мм). Анализы, молекулярный вес и свойства этого вещества показали, что оно представляет собой нитросоединение состава $C_2H_3FCINO_2$ (выход 54% от теории).

По аналогии с реакцией хлористого винила, протекающей нормально, для фтористого винила следовало ожидать взаимодействия по схеме:



Действительно, выделенный нитрофторхлорэтан, как это показала положительная нитроловая реакция его, оказался 1-нитро-2,2-фторхлорэтаном.

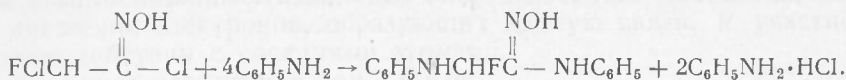
Хлористый нитрозил конденсируется также легко с 1,2-фтор-хлорэтиленом. При этой конденсации можно было ожидать реакции, протекающей по схеме:



Это и имеет место в действительности. Основным продуктом взаимодействия фторхлорэтилена с хлористым нитрозилом является хлорангидрид фторхлорацетгидроксамовой кислоты (т. кип. 76—78° (60 мм) d_4^{20} 1,5749, n_D^{20} 1,4472), получающийся с выходом около 45% от теории:



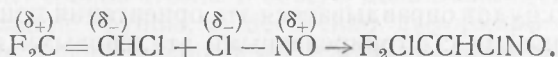
Доказательством строения полученного соединения как хлорангидрида гидроксамовой кислоты, наряду с прочим, является также реакция этого вещества с анилином, очень легко протекающая с образованием анилида фениламинофторацетгидроксамовой кислоты (т. пл. 157°):



Интересно отметить, что при взаимодействии хлористого нитрозила с галоидированными этиленовыми производными в случае образования первичных нитрозосоединений (конденсация хлористого винила, хлористого аллила и др.) происходит окисление их в нитросоединения. При наличии же галоида у углерода, связывающегося с нитрозогруппой (конденсация 1,2-фторхлорэтилена), имеет место нитрозооксимная перегруппировка с образованием галоидоангидрида гидроксамовой кислоты. Объяснение этому следует искать, повидимому, в специфическом влиянии α -хлоратома, тормозящего в большей степени окисление, чем перегруппировку.

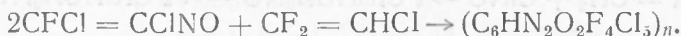
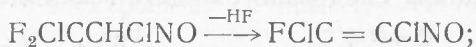
Сложнее определить полярность связи C—C в случае тригалоидозамещенных производных этилена, когда атомы галоидов различны, как например, в 1,1-дифтор-2-хлорэтилене или 1,1-дихлор-2-фторэтилене.

Тем не менее для дифторхлорэтилена можно принять, что заряды у углеродных атомов распределяются так, как это показано ниже. Следовательно, при конденсации 1,1-дифтор-2-хлорэтилена с хлористым нитрозилем можно было ожидать, что реакция пойдет по схеме

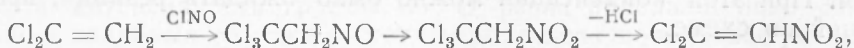


Изучение взаимодействия этих реагентов показало, что реакция протекает осложненно, так что основным продуктом реакции оказывается высокомолекулярное полимерное соединение. Этот полимер при нагревании в вакууме деполимеризуясь, выделяет вещество состава $\text{C}_6\text{HO}_2\text{N}_2\text{Cl}_5\text{F}_4$ (т. кип. 132°/18 мм), строение которого ближе не изучалось. Наряду с полимером с очень малым выходом образуется 1,1-дихлор-2,2,2-дифторнитроэтан (т. кип. 99°, d_4^{20} 1,597, n_D^{20} 1,3982).

Повидимому, образование полимера имеет место в результате изменений, происходящих с нормальным продуктом присоединения хлористого нитрозила к дифторхлорэтилену. Эти изменения могут быть представлены следующим рядом уравнений:



Это допущение вытекает как из результата ранее исследованной нами аналогичной реакции присоединения хлористого нитрозила к винилденхлориду, приводящей к образованию 1,1-дихлор-2-нитроэтилена:



так и из данных, полученных для состава продукта деполимеризации, возникающего при нагревании полимера в вакууме.

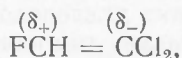
Предполагаемое выше нормальное направление присоединения хлористого нитрозила подтверждается также и тем, что получающийся в реакции 1,1-дихлор-2,2,2-дифторнитроэтан является соединением устойчивым и образуется с очень малым выходом, что указывает на то, что присоединение хлористого нитрозила к дифторхлорэтилену

в направлении обратном тому, которое диктуется полярностью реагирующих связей, не является основным направлением взаимодействия этих веществ.

Взаимодействие хлористого нитрозила с 1,1-дихлор-2-фторэтиленом в условиях, аналогичных условиям конденсации дифторхлорэтилена, протекает так, что образуется с выходом 55% от теории 1,1-фторхлор-2,2,2-дихлорнитроэтан (т. кип. 68—69°/33 мм, d_4^{20} 1,677, n_D^{20} 1,399) и некоторое количество третичного нитрозосоединения, повидимому, 1,1-фторхлор-2,2,2-дихлорнитроэтана. Выделить последнее соединение в чистом виде не удалось из-за наличия в реакционной смеси вещества, не содержащего азота, с температурой кипения, близкой к температуре кипения образовавшегося нитрозосоединения. Таким образом, основное направление реакции хлористого нитрозила с дихлорфторэтиленом выражается схемой:

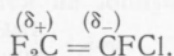


Можно полагать, что и в рассматриваемом случае с 1,1-дихлорфторэтиленом реакция протекает нормально в направлении, соответствующем полярности реагирующих связей



как это следует хотя бы из того, что 1,1-фторхлор-2,2,2-дихлорнитроэтан является единственным продуктом конденсации, образующимся при этом с хорошим выходом.

Из пергалонидированных производных этилена изучалась конденсация трифторхлорэтилена, углеродные атомы которого поляризованы следующим образом:

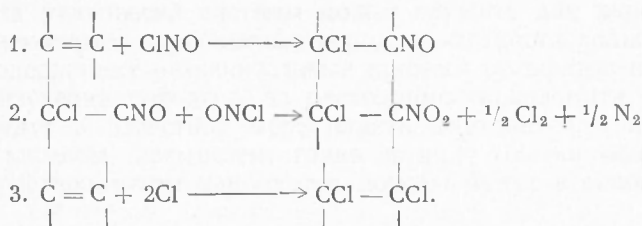


Конденсация трифторхлорэтилена с нитрозилхлоридом идет несколько медленнее, чем в других рассмотренных выше случаях. При этом, наряду с нитрозосоединением и продуктом хлорирования трифторхлорэтилена, главным продуктом конденсации оказывается трифтордихлорнитроэтан (т. кип. 77—78°, d_4^{20} 1,6202, n_D^{20} 1,3727). По полярности этиленовой связи в трифторхлорэтилене можно допустить, что направление реакции присоединения и строение полученного нитропродукта выражается схемой:

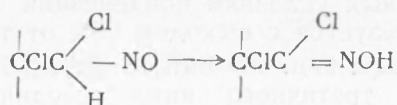


Таким образом, результаты нашего исследования реакций конденсации хлористого нитрозила с галогенированными производными этилена позволяют сделать вывод, что в большинстве случаев хлористый нитрозил присоединяется к этиленовой связи так, как это диктуется полярностями реагирующих связей.

Общая схема реакции присоединения может быть представлена следующими уравнениями:



Если в результате присоединения хлористого нитрозила образуется α -галогидированное нитрозосоединение, то реакция окисления тормозится, и при наличии атома водорода наблюдается нитрозооксимная перегруппировка:



В случае α -дигалоидонитрозосоединений окисление также затрудняется и наряду с нитропродуктом удается наблюдать образование промежуточных нитрозосоединений.

Поступило
14 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Якубович, А. Лемке, ЖОХ, 19, 649 (1949).