

Received: декабрь, 2011

DOI 546.16

Новый метод синтеза 2,2-бис(трифторметил)пропионилфторида

В.Э. Бойко, А.А. Тютюнов, С.М. Игумнов

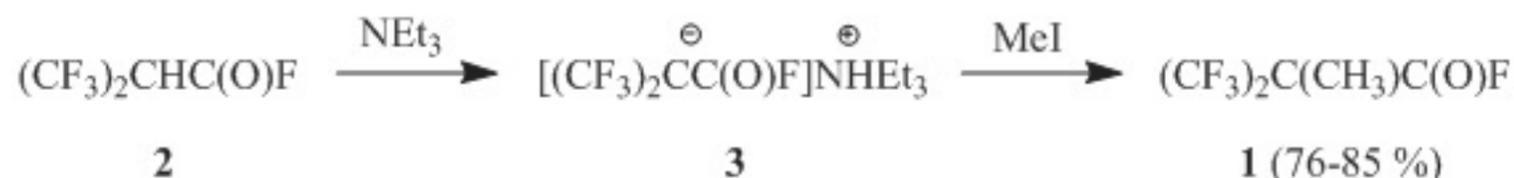
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Российская Федерация, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28, ЗАО "Пум Инвест", 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28

e-mail: boykii@mail.ru

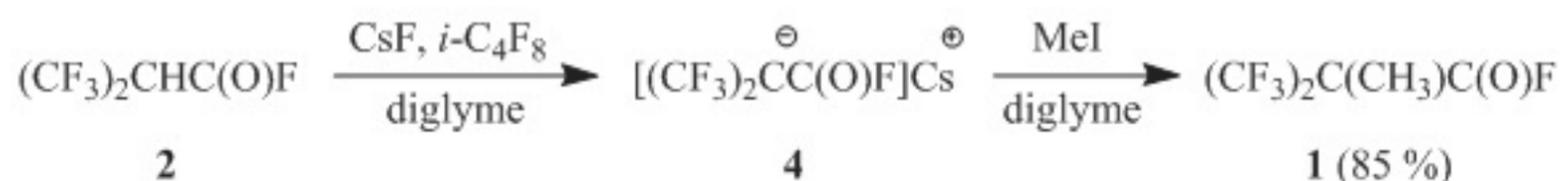
Аннотация. Разработан препаративный метод синтеза 2,2-бис(трифторметил)пропионилфторида.

Ключевые слова: 2-трифторметил-3,3,3-трифторпропионилфторид, 2,2-бис(трифторметил)пропионилфторид, фторангидриды.

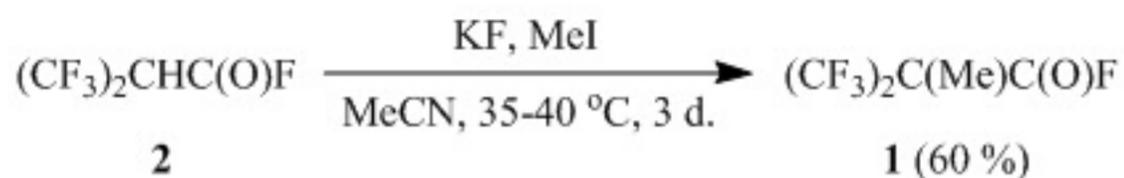
Ранее было показано, что фторангидрид α -гидрогексафторизомасляной кислоты (**2**) в присутствии триэтиламина взаимодействует с йодистым метилом в запаянной ампуле или автоклаве, образуя 2,2-бис(трифторметил)пропионилфторид (**1**) [1-2]; по данным ЯМР ^{19}F -спектроскопии интермедиатом реакции является аммонийная соль **3** [1].



В то же время, при действии на фторангидрид **2** фтористого цезия в диглиме образование соответствующей цезиевой соли **4** (аналогичной соли **3**) наблюдается только в присутствии перфторизобутилена, выступающего в роли акцептора фтористого водорода [3]. Последующее алкилирование соли **4** йодистым метилом приводит к образованию ацилфторида **1** [3].



Нами установлено, что ацилфторид **1** гладко образуется при действии йодистого метила на фторангидрид **2** в ацетонитриле в присутствии двух эквивалентов KF. Данная реакция осуществляется в открытой системе и легко масштабируется, что делает ее удобным препаративным методом синтеза 2,2-бис(трифторметил)пропионилфторида (**1**).



Экспериментальная часть

^1H и ^{19}F ЯМР спектры записаны на спектрометре Bruker AM300 при 300.13 и 282.4 МГц, соответственно, внешний стандарт CDCl_3 . Химические сдвиги для ^1H спектров приведены относительно остаточного сигнала хлороформа в CDCl_3 (δ 7.25) и даются в м.д. относительно ТМС. Химические сдвиги спектров ^{19}F приведены в м.д. относительно CFCl_3 . Слабопольные сдвиги имеют положительное значение.

2,2-Бис(трифторметил)пропионилфторид (1). К 420 мл абсолютного ацетонитрила при -50 $^\circ\text{C}$ добавляют последовательно 210 г (1.06 моль) 2-трифторметил-3,3,3-трифторпропионилфторида (2), 150 г (1.06 моль) йодистого метила и 123 г (2.12 моль) сухого фтористого калия. Далее реакционную смесь перемешивают при -50 $^\circ\text{C}$ в течении 30 мин. и при $35-40$ $^\circ\text{C}$ в течении 72 часов (контроль реакции по данным ЯМР ^{19}F). После окончания реакции, продукт отгоняют из реакционной смеси и дополнительно очищают ректификацией. Выход 135 г (60 %). Т.кип. = $46-47$ $^\circ\text{C}$ (Лит. $47-47.5$ $^\circ\text{C}$ [1]); ^1H ЯМР δ : 2.67 (с, 3 H, CH_3); ^{19}F ЯМР δ : -70.54 (д, 6 F, $^4J_{\text{FF}} = 11.3$ Гц, CF_3), 39.18 (м, 1 F, $\text{C}(\text{O})\text{F}$).

Список литературы

1. Yu.A. Cheburkov, M.D. Bargamova, I.L. Knunyants. Russ.Chem.Bull., 1964, 13(2), 339-341
2. A.F. Gontar, V.L. Don, E.V. Igoumnova, S.M. Igoumnov. 2,2-Bis(trifluoromethyl)propionic acid. Synthesis and properties. **Fluorine notes**, 2010, 3(70).
3. L.L. Gervits, K.N. Makarov, Yu.A. Cheburkov, I.L. Knunyants. JFC, 1977, 9, 45-52.

Материал рекомендован к публикации членом редколлегии С.Р. Стерлиным