

Поступило в редакцию: сентябрь 2015

УДК 547.413.5

Синтез новых фторалифатических функционализированных сульфонилбромидов и исследование их химических свойств

А.А. Тютюнов^{ab}, Л.Ф. Ибрагимова^a, Н.Д. Каграманов^a, Н.И. Делягина^a, В.Ф. Черстков^a, С.Р. Стерлин^a, С.М. Игумнов^{ab}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28

²ЗАО НПО "Пим-Инвест", 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28
e-mail: tuytuynov@rambler.ru

Аннотация: Показано, что фторалифатические сульфонилбромиды, содержащие терминальные функциональные группы, такие как алкоксикарбонильную, трифторвинильную или фторсульфонильную, являются удобными фторалкилирующими агентами, гладко присоединяясь к ненасыщенным соединениям углеводородного ряда в условиях фотохимического инициирования.

Ключевые слова: тетрафторэтан- β -сультон, этилбромдифторацетат, этилбромсульфонилдифторацетат, этоксикарбонилдифторметилирование, оксаперфторалкилсульфонилбромиды

Ранее показано, что перфторалкилсульфонилбромиды R_fSO_2Br могут использоваться для радикального перфторалкилирования непредельных, ароматических и гетероароматических соединений [1-5]. На основании этих данных мы предположили, что сульфонилбромиды – производные коммерчески доступных функционализированных фторалифатических бромидов – например, бромсульфонилдифторацетаты $BrSO_2CF_2CO_2R$ [$R = Me$ (**1a**), Et (**1b**)], могли бы применяться в качестве реагентов для введения соответствующих фторалифатических групп.

Осуществить синтез бромсульфонилдифторацетилгалогенидов **2** реакцией тетрафторэтан- β -сультона (**3**) с безводным бромистым водородом – по аналогии с синтезом хлорсульфонилдифторацетилгалогенидов [6] – не удалось. При действии на сультон **3** безводного HBr в эфире с последующей обработкой реакционной смеси сухим метанолом была получена смесь метилбромдифторацетата (**4**) и дисульфида **5**

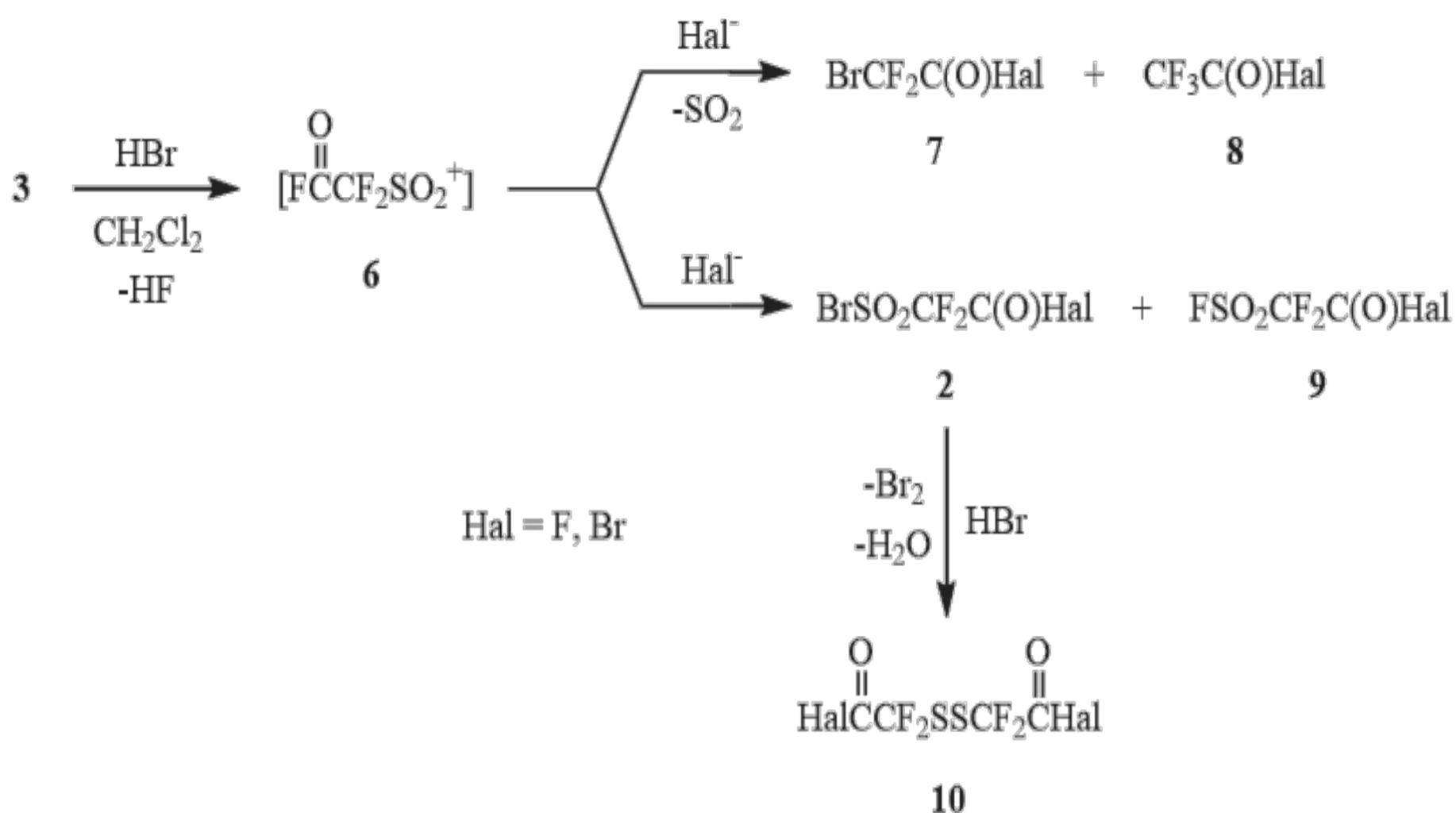
в мольном соотношении 2:1.

Схема 1



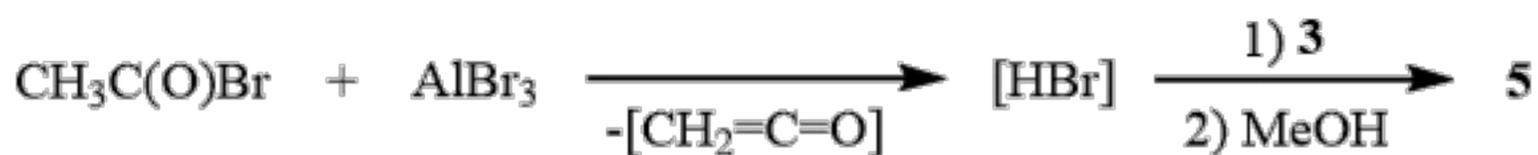
Проведение этой реакции в CH_2Cl_2 приводит к образованию сложной смеси продуктов, представленных на схеме 2:

Схема 2



Очевидно, что различие в составе продуктов реакции отражает влияние растворителя на механизм раскрытия сультона **3**. В неполярном растворителе – хлористом метиле – сультон **3** раскрывается преимущественно по электрофильному механизму с образованием сульфонильного катиона **6**, который может, как подхватывать присутствующие в реакционной среде анионы (F^- , Br^-), давая продукты **2** и **9**, так и подвергаться десульфодioxidированию с образованием галогенангидридов бромдифторуксусной и трифторуксусной кислот **7** и **8**. Предположение об образовании дисульфида **10** в результате восстановления сульфонилбромидов **2** бромистым водородом подтверждает высокий выход **5** в реакции сультона **3** с AlBr_3 в среде бромистого ацетила.

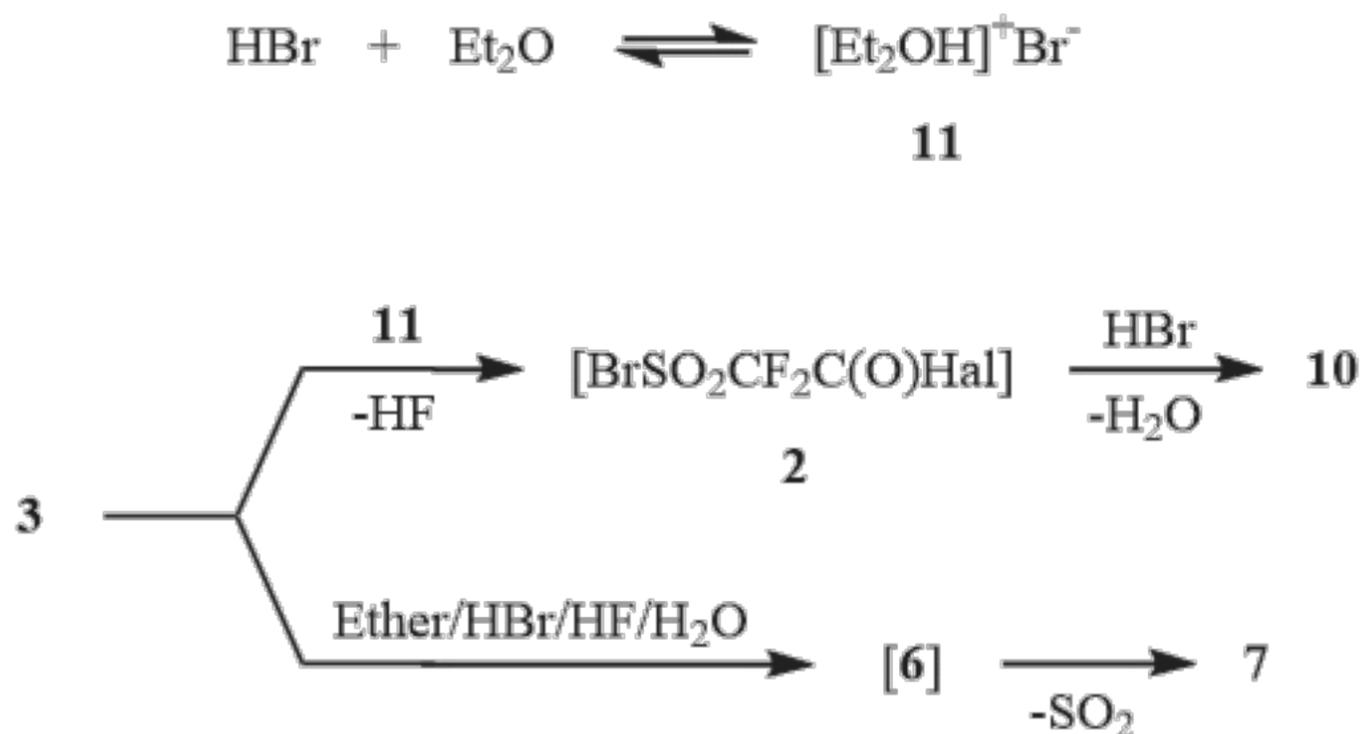
Схема 3



В пользу предложенной схемы свидетельствует как существенное увеличение выхода сульфонилбромидов **2** (до 40%), так и отсутствие дисульфида **10** среди продуктов реакции сультонa **3** с HBr в присутствии брома, поддерживающего окислительную среду, а также состав продуктов реакции **3** с AlBr₃ в среде бензоилбромида или дибромметана, где доминируют галогенангидриды **7** и **8**, но отсутствуют галогенангидриды **2** и **10**.

Образование сопоставимых количеств соединений **4** и **5** при проведении реакции **3** с HBr в эфире по всей вероятности отражает конкуренцию как нуклеофильного, так и электрофильного раскрытия сультонa: в избытке эфира HBr дает диэтилоксонийбромид **11**, взаимодействие которого с сультоном **3** приводит к промежуточному образованию сульфонилбромидов **2**, количественно восстанавливающихся затем до дисульфидов **10**. В то же время образование галогенангидридов бромдифторуксусной кислоты **7** вероятно связано с накоплением в реакционной массе воды и фтористого водорода, что приводит к генерации сульфонильного катиона **6**, который в полярной среде элиминирует SO₂ с последующим образованием бромдифторацетилгалогенидов **7**.

Схема 4

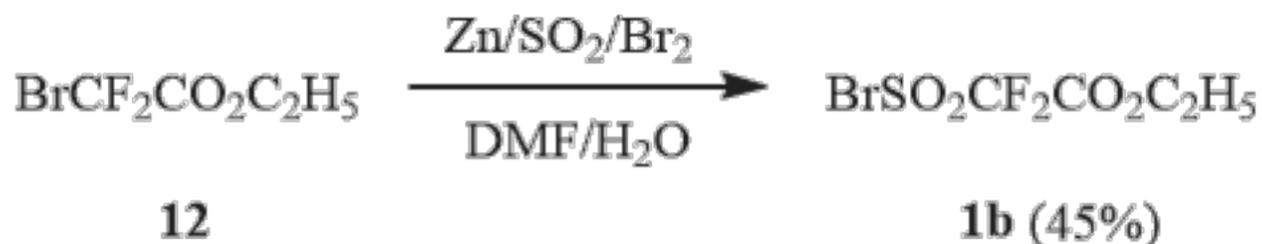


Из изложенных выше результатов следует, что получение производных бромсульфонилдифторуксусной кислоты **2** на основе сультонa **3** вряд ли может рассматриваться как препаративный метод их синтеза. В то же время ранее было показано, что перфторалкансульфонилгалогениды гладко получают галоидированием соответствующих сульфидов металлов, образующихся при действии дитионита натрия [1] или сернистого ангидрида в присутствии Zn, Al, Mn или Cd на иод- или бромперфторалканы [7].

Принимая во внимание, что метилбромдифторацетат (**4**) и этилбромдифторацетат (**12**) являются коммерчески доступными продуктами, нами была предпринята попытка синтезировать этилбромсульфонилдифторацетат (**1b**) по методу [7].

Действительно оказалось, что реакция этилбромдифторацетата **12** с Zn/SO₂ в ДМФА с последующим бромированием реакционной смеси приводит к образованию **1b** с выходом 45%.

Схема 5

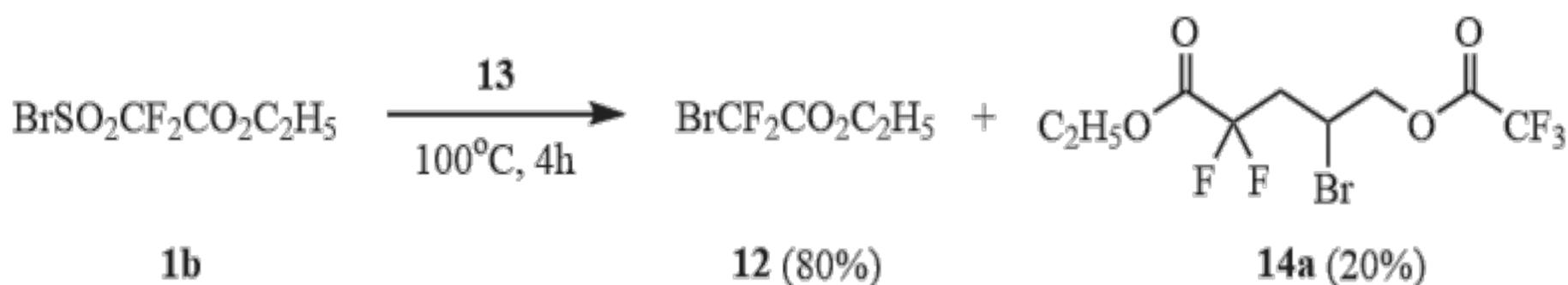


Предлагаемый метод синтеза сульфонилбромида **1b**, благодаря доступности исходного бромдифторацетата **12**, препаративно удобен и легко масштабируется, что в известной степени компенсирует невысокий выход целевого продукта.

Сульфонилбромид **1b** устойчив при хранении в холодильнике при 4-8°C; при нагревании (100°C) или облучении солнечным светом в запаянной ампуле **1b** подвергается десульфодидоксидированию на 4% за 4 часа и на 5% за 10-12 часов соответственно.

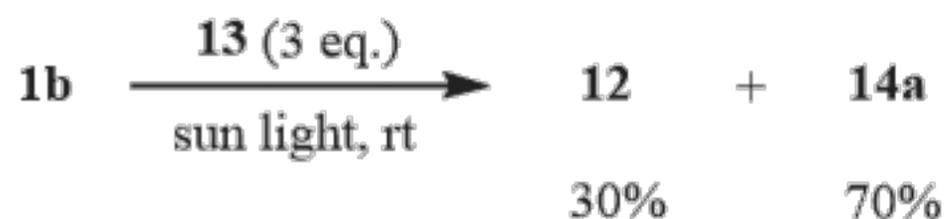
Попытка присоединения сульфонилбромида **1b** к аллилтрифторацетату (**13**) при мольном соотношении **1b:13** = 1:1 в условиях термического инициирования (100°C/4 часа) привела к преимущественному десульфодидоксидированию **1b** с образованием смеси эфира **12** и аддукта **14a**:

Схема 6



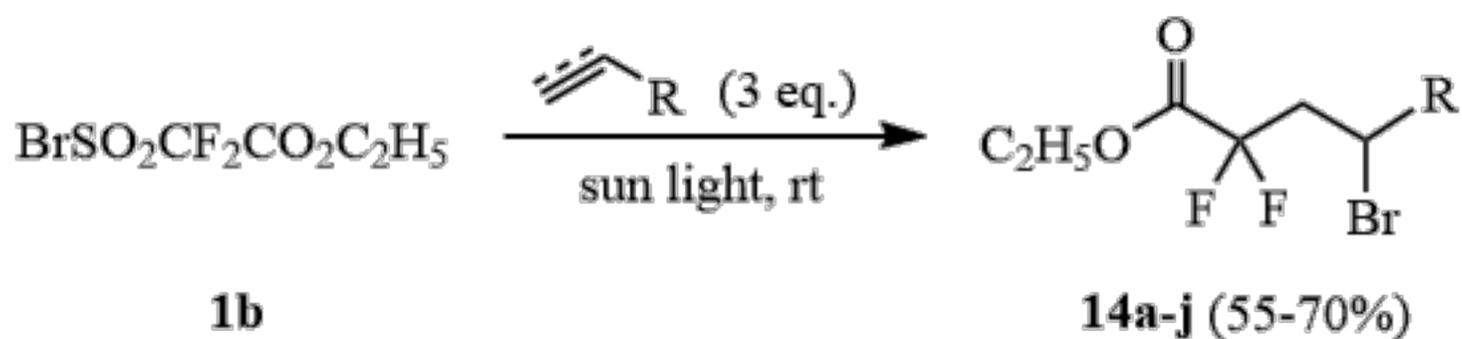
Дальнейшие исследования показали, что облучение смеси **1b:13** в мольном соотношении 1:3 солнечным светом в запаянной ампуле в течение 10-12 часов приводит к образованию аддукта **14a** с 70% выходом.

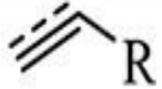
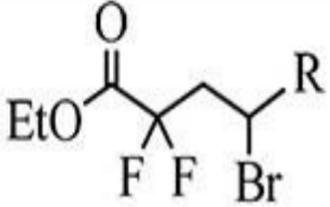
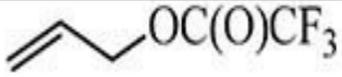
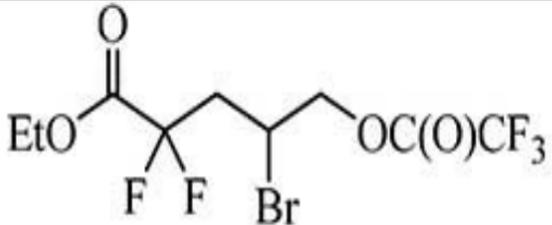
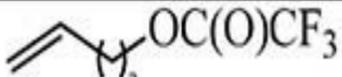
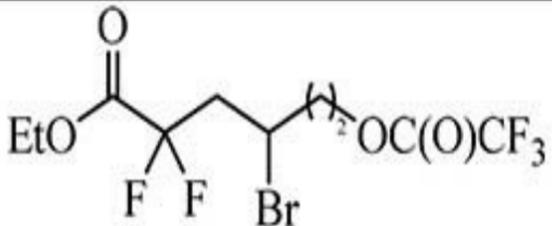
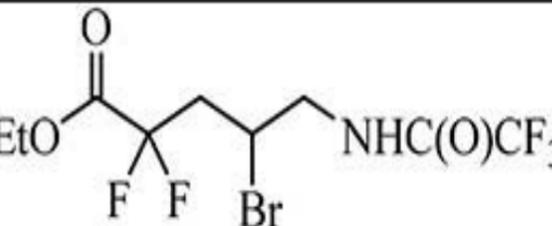
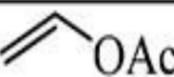
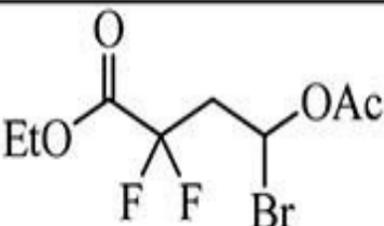
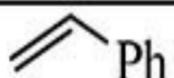
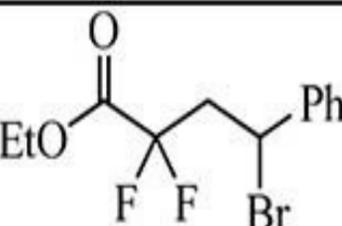
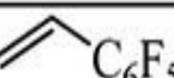
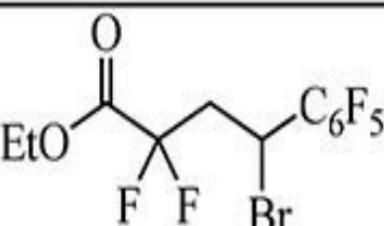
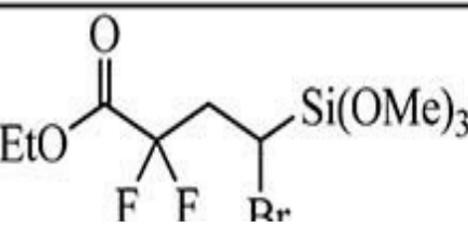
Схема 7

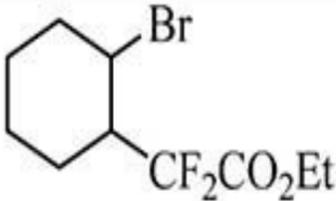
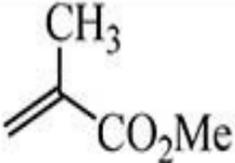
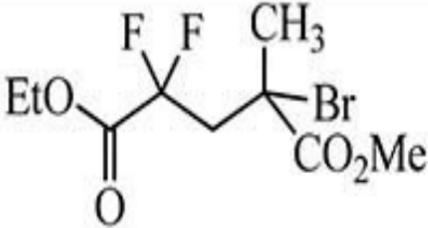
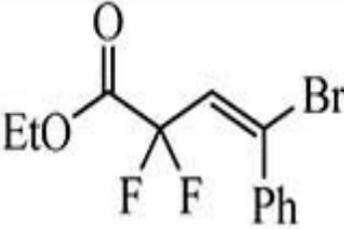


Аналогично были получены аддукты **14b-j** сульфонилбромида **1b** с другими непредельными соединениями углеводородного ряда. Строение и выходы полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1. Реакции этилбромсульфонилдифторацетата **1b** с непредельными соединениями.



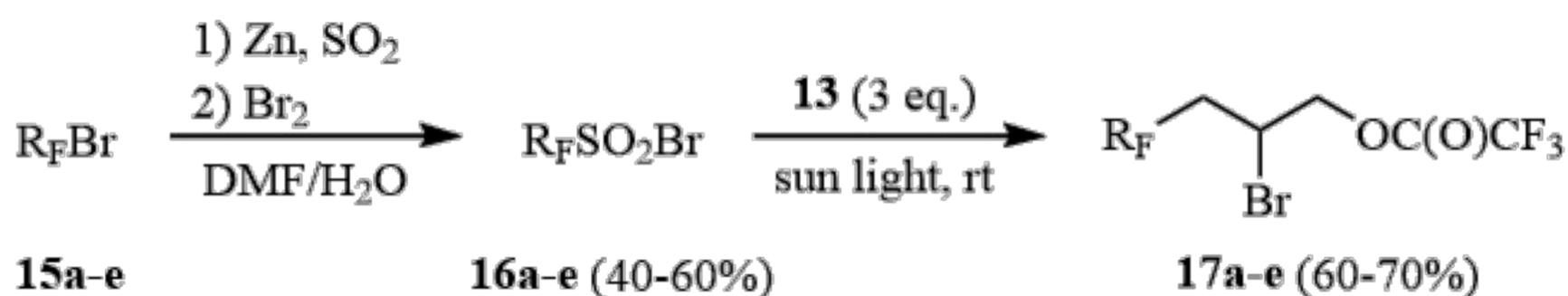
№ п/п			№ в-ва	Выход, %
1			14a	70
2			14b	70
3			14c	60
4			14d	65
5			14e	60
6			14f	60
7			14g	65

8		 (Z/E=1:1)	14h	65
9			14i	55
10		 (E)	14j	55

Проведенные эксперименты показали, что этилбромсульфонилдифторацетат **1** в мягких условиях на солнечном свете присоединяется к непредельным соединениям и может использоваться для введения этоксикарбонилдифторметильной группы в углеводородную цепь.

Близкой к сульфонилбромиду **1b** реакционной способностью обладают также сульфонилбромиды **16a-e**, полученные реакцией первичных фторалифатических бромидов **15a-e** с Zn/SO₂ и последующим бромированием образующихся сульфидов цинка (схема 8). Сульфонилбромиды **16a-e** присоединяются к аллилтрифторацетату (**13**) на солнечном свете, образуя аддукты **17a-e** с выходами 60-70%:

Схема 8



$\text{R}_F =$

a: $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$

b: $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{Me}$

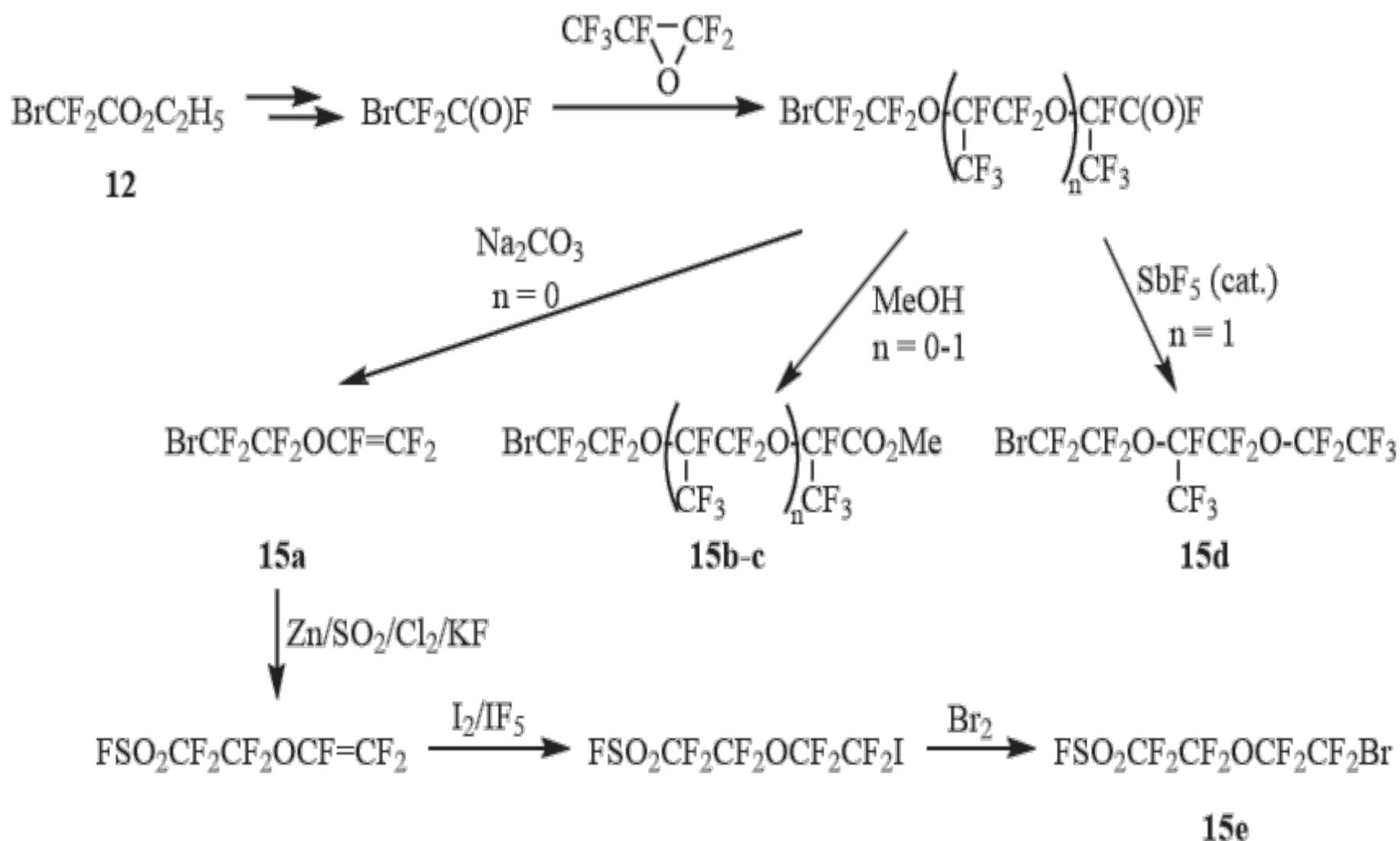
c: $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{Me}$

d: $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$

e: $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$

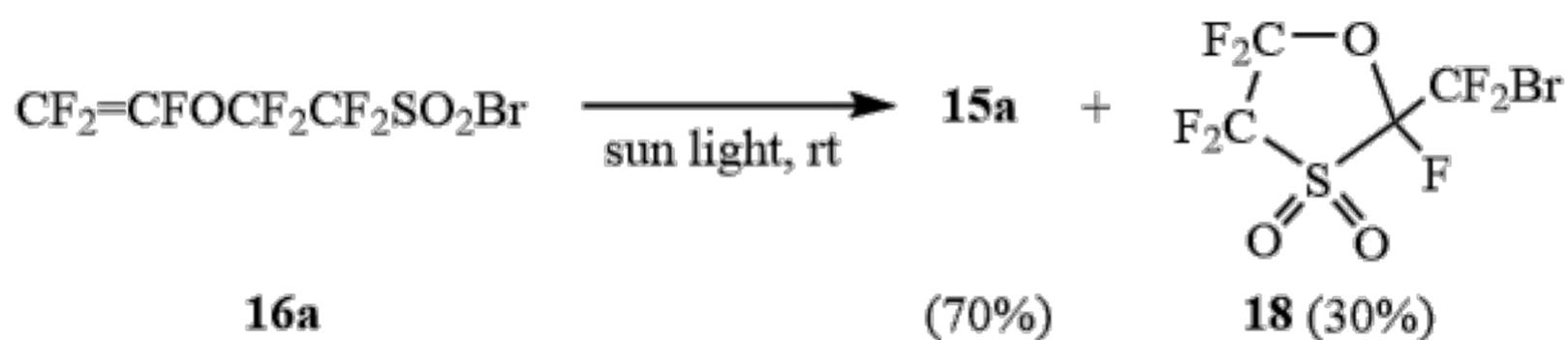
Исходные бромиды **15a-e** получены на основе бромдифторацетата **12** последовательностью превращений, представленных на схеме 9 [8-11]:

Схема 9



В отличие от сульфонилбромидов **1b** и **16b-e**, которые на солнечном свете подвергаются десульфодидоксидированию с образованием бромидов **12** и **15b-e**, сульфонилбромид **16a** на солнечном свете превращается в смесь бромида **15a** и циклического бромида **18**:

Схема 10



Таким образом, внедрение SO_2 по C-Br- связи фторалифатических бромидов по сути является латентной формой ее активации, что позволяет компенсировать относительно низкую реакционную способность фторалифатических бромидов в реакциях радикального присоединения.

Экспериментальная часть

ЯМР ^1H , ^{19}F спектры записаны на спектрометре "Bruker AVANCE-300" при 300 и 282 MHz, соответственно, внешний стандарт CDCl_3 . Химические сдвиги для ^1H спектров приведены относительно остаточного сигнала растворителя (δ 7.26) и даются в м.д. относительно TMS. Химические сдвиги спектров ^{19}F приведены в м.д. относительно CFCl_3 . Слабопольные сдвиги имеют положительное значение. Спектры комбинационного рассеяния записаны на спектрометре Jobin Yvon LabRam. Масс-спектры записаны на масс-спектрометре Finnigan Polaris Q (Trace GC ultra).

Метод синтеза сультонa **3** описан ранее [12-13].

Реакция тетрафторэтан- β -сультонa (**3**) с HBr в эфире.

К эфирному раствору сухого HBr (18,36 г, 0,227 моль, в 100 г сухого эфира) при перемешивании и температуре $-50 \div -45^\circ\text{C}$ добавляют по каплям тетрафторэтан- β -сультон (**3**) (14,55 г, 0,081 моль), температуру реакционной смеси повышают до $20 \div 25^\circ\text{C}$ и смесь перемешивают при этой температуре в течение 30 минут. Далее смесь охлаждают до $-20 \div -15^\circ\text{C}$ и прибавляют при перемешивании сухой метанол (15 мл), температуру смеси повышают до $20 \div 25^\circ\text{C}$ и смесь перемешивают при этой температуре в течение 30 минут. Затем в вакууме 10-15 Торр отгоняют в охлаждаемую (до -78°C) ловушку летучие компоненты смеси. Полученный жидкий остаток (10,6 г) анализируют ЯМР ^1H , ^{19}F .

ЯМР ^{19}F δ : -84, с, (**5**) (ср. [14]), -62, с, (**4**), мольное соотношение **5:4**=1:2.

Полученную смесь промывают дважды холодной водой, нижний слой по данным ЯМР ^1H , ^{19}F содержит **5** и **4**, что подтверждается данными хромато-масс-спектрометрии.

Масс-спектр бис(метоксикарбонилдифторметил)дисульфида (**5**) (M/Z, отнесение): 297[M+CH₃]⁺, 282[M]⁺, 263[M-F]⁺, 235[C₅H₃F₄O₂S₂]⁺, 218[M-2S]⁺(100%), 195[C₅H₆FO₂S₂]⁺, 181[C₅H₆FO₄S]⁺, 154[C₃H₃FO₂S₂]⁺, 141[C₃HF₂OS]⁺, 124[C₂HFOS₂]⁺, 121[C₃H₂FO₂S]⁺, 114[CF₂S₂]⁺, 109[C₃F₃O]⁺, 93[C₃F₃]⁺, 82[CF₂S]⁺, 81[C₂F₃]⁺, 64[S₂]⁺, 63[CFS]⁺, 59[C₂H₃O₂]⁺, 45[CHS]⁺.

Реакция тетрафторэтан- β -сультонa (**3**) с HBr в CH_2Cl_2 .

К раствору безводного HBr (24 г, 0,3 моль) в CH₂Cl₂ (100 мл) при -50°C прибавляют по каплям тетрафторэтан-β-сульфон (3) (18 г, 0,1 моль), по окончании прибавления реакционную смесь перемешивают 30 минут, затем прибавляют по каплям избыток сухого метанола, отогревают до комнатной температуры, реакционную массу выливают на лед, органический слой отделяют, промывают разбавленным водным раствором NaHCO₃ и получают 12,4 г смеси эфиров 1a, 4, 5, FSO₂CF₂CO₂Me и CF₃CO₂Me, идентифицированных методами ГЖХ, ЯМР ¹⁹F и хромато-масс-спектрометрии.

Реакция тетрафторэтан-β-сульфона (3) с AlBr₃ в CH₃C(O)Br.

К раствору бромистого алюминия (5,4 г, 0,02 моль) в ацетилбромиде (75 г, 0,61 моль) при -50°C прибавляют по каплям тетрафторэтан-β-сульфон (3) (18 г, 0,1 моль), перемешивают 30 минут, затем прибавляют по каплям избыток сухого метанола, отогревают до 20÷25°C, реакционную массу выливают на лед, органический слой отделяют, промывают разбавленным водным раствором NaHCO₃ и получают 12,7 г эфира 5 (90%).

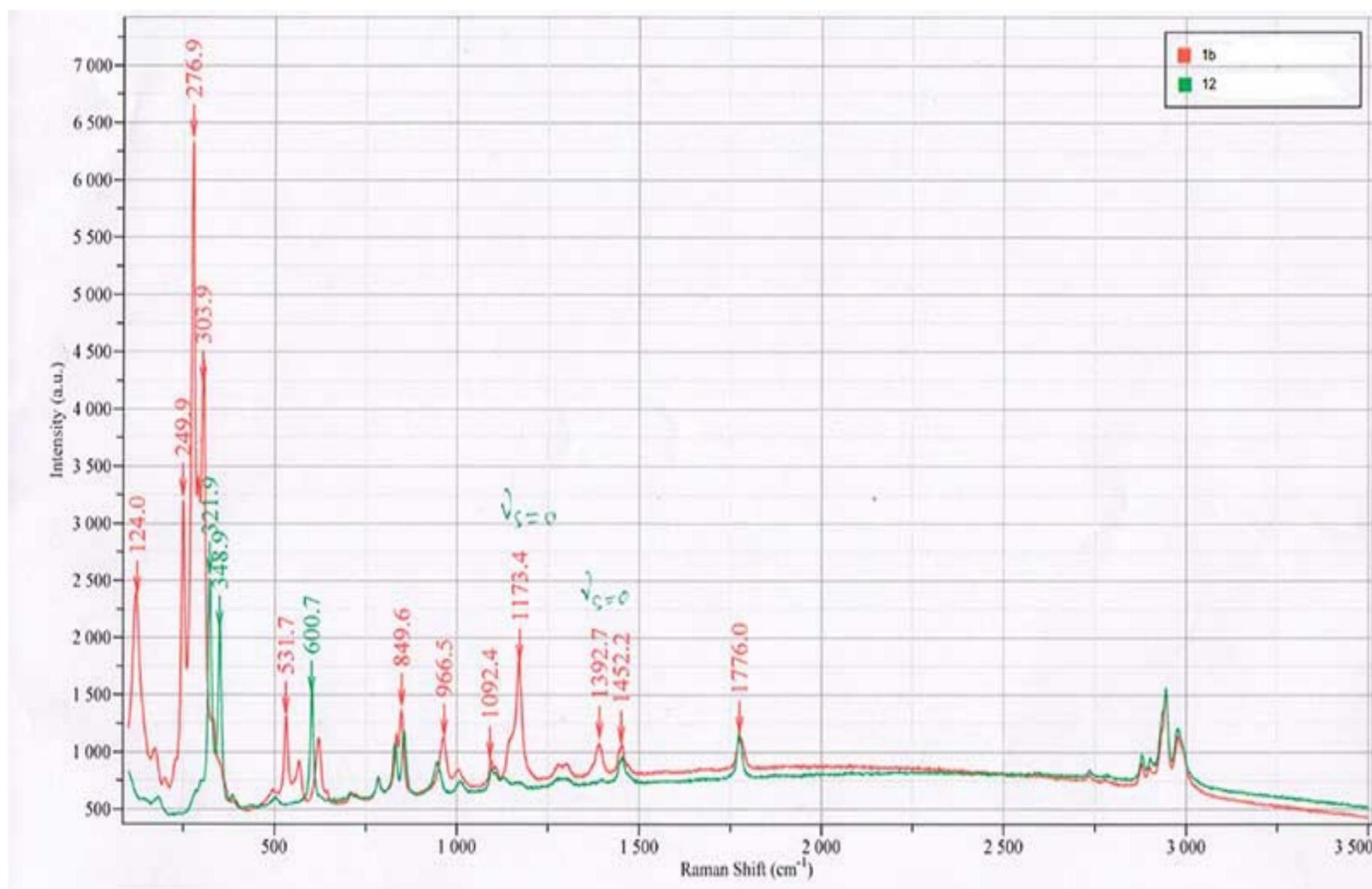
Сульфодioxidирование этилбромдифторацетата (12).

Этилбромсульфонидифторацетат (1b).

К охлажденному до 5°C раствору этилбромдифторацетата (12) (100 г, 0,49 моль) и SO₂ (57,4 г, 0,896 моль) в DMF (350 мл) при перемешивании прибавляют Zn-порошок (14,65 г, 0,224 моль) и воду (4 мл), при этом температура смеси поднимается до 35÷45°C. Реакционную массу перемешивают на ледяной бане, охлаждая до 25÷30°C, перемешивают при этой температуре 1 час, охлаждают до 10÷15°C, прибавляют Zn-порошок (14,65 г, 0,224 моль) и воду (4 мл), при этом температура смеси поднимается до 30÷35°C. Затем реакционную массу охлаждают на ледяной бане до 25÷30°C, перемешивают при этой температуре 3 часа, охлаждают до -15÷-10°C и при перемешивании прибавляют по каплям бром (115 г, 0,72 моль). Температуру смеси поднимают до 5÷10°C, реакционную смесь выливают в ледяную воду (500 мл), добавляют при перемешивании соляную кислоту (100 мл), нижний слой отделяют, промывают разбавленной соляной кислотой, водой и перегоняют над P₂O₅ в вакууме, собирая фракцию 55-115°C/10 Торр.

Дальнейшей ректификацией получают 47 г (выход 45% с учетом конверсии 12), т.кип. 65-66°C/1,5 Торр. Найдено %: С, 17,93; Н, 1,90; Br, 30,18; F, 14,20; S, 11,78. C₄H₅BrF₂O₄S. Вычислено (%): С, 17,99; Н, 1,89; Br, 29,92; F, 14,23; S, 12,01. ЯМР ¹H δ: 1,6 (т, 3H, CH₃), 4,7 (кв, 2H, CH₂); ЯМР ¹⁹F δ: -101 (с, CF₂). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 267[M+H]⁺, 239[C₂H₂BrF₂O₄S]⁺, 203[C₄H₆BrF₂O₂]⁺, 175[C₃H₆BrF₂O]⁺, 59[C₂H₃O₂]⁺(100%), 51[CF₂H]⁺, 29[C₂H₅]⁺.

Рисунок 1. Спектры комбинационного рассеяния соединений 1b и 12.



Синтез соединений **14a-j** (типовой эксперимент).

Смесь этилбромсульфонилдифторацетата (**1b**) (2 г, 7,5 ммоль) и олефина или фенилацетилена (22,5 ммоль) (таблица 1) помещают в пробирку из молибденового стекла (коэффициент заполнения 10%), закрытую пробкой, выдерживают в течение суток при естественной инсоляции (температура 25-30°C, пасмурная погода не оказывает существенного влияния на реакцию).

Летучие компоненты смеси отгоняют в вакууме 25±50°C/15-0,1 Торр в ловушку (-78°C), получая в остатке аддукты **14a-j**. Выходы приведены в таблице 1.

Этил-4-бром-2,2-дифтор-5-(2,2,2-трифторацетокси)пентаноат (**14a**).

Т.кип. 124-125°C/10 Торр. Найдено (%): С, 30,24; Н, 2,94; F, 26,49. $C_9H_{10}BrF_5O_4$. Вычислено (%): С, 30,27; Н, 2,82; F, 26,60. ЯМР 1H δ: 1,3 (т, 3H, CH_3), 2,8 (дт, 2H, CH_2CF_2), 4,3 (кв, 2H, $\underline{CH_2}CH_3$), 4,4 (м, 1H, $CHBr$), 4,6 (д, 2H, CH_2O); ЯМР ^{19}F δ: -108, -104 (AB_{KB} , 2F, $^2J_{FF} = 282$ Гц, $\underline{CF_2}CO_2Et$), -77 (с, 3F, CF_3). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 357[M+H]⁺, 277[M-Br]⁺, 249[C₇H₆F₅O₄]⁺, 243[C₇H₁₀BrF₂O₂]⁺, 215[C₆H₁₀BrF₂O]⁺, 195[C₅H₂BrF₂O]⁺, 169[C₄H₄BrF₂]⁺, 163[C₇H₉F₂O₂]⁺, 135[C₅H₅F₂O₂]⁺(100%), 115[C₅H₄FO₂]⁺, 107[C₄H₅F₂O]⁺, 91[C₄H₅F₂]⁺, 90[C₄H₄F₂]⁺, 71[C₄H₄F]⁺, 69[CF₃]⁺, 51[CF₂H]⁺.

Этил-4-бром-2,2-дифтор-6-(2,2,2-трифторацетокси)гексаноат (**14b**).

Т.кип. 145-147°C/10 Торр. ЯМР 1H δ: 1,3 (т, 3H, CH_3), 2,1-2,5 (м, 2H, $\underline{CH_2}CH_2O$), 2,6-3

(м, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 4,3 (м, 3H, CHBr , $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$), 4,6 (м, 2H, CH_2O); ЯМР ^{19}F δ : -107,7, -103,3 (AB_{KB} , 2F, $^2J_{\text{FF}} = 282$ Гц, $\underline{\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Et}}$), -77 (с, 3F, CF_3). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 371[M+H]⁺, 370[M]⁺, 291[M-Br]⁺, 263[C₉H₁₂F₅O₃]⁺, 177[C₈H₁₁F₂O₂]⁺, 149[C₆H₇F₂O₂]⁺ (100%), 129[C₆H₃F₂O]⁺, 103[C₅H₇F₂]⁺, 69[CF₃]⁺.

Этил-4-бром-2,2-дифтор-5-(2,2,2-трифторацетамид)пентаноат (14c).

ЯМР ^1H δ : 1,4 (т, 3H, $\underline{\text{CH}_3\text{CH}_2}$), 2,85 (дт, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 3,85 (м, 1H, CHBr), 4 (м, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{NH}}$) 4,4 (кв, 2H, $\text{CH}_3\underline{\text{CH}_2}$), 8,5 (м, 1H, NH); ЯМР ^{19}F δ : -107,95, -103,05 (AB_{KB} , 2F, $^2J_{\text{FF}} = 282$ Гц, $\underline{\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Et}}$), -77,5 (с, 3F, CF_3). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 356[M+H]⁺, 276[C₉H₁₁F₅O₃N]⁺, 248[C₈H₁₁F₅O₂N]⁺, 230[C₇H₅F₅O₃N]⁺, 214[C₇H₅BrO₂N]⁺, 202[C₆H₃F₅ON]⁺ (100%), 182 [C₆H₂F₄ON]⁺, 163[C₆H₂F₃ON]⁺, 135[C₄H₄F₃]⁺, 126[C₃H₃F₃ON]⁺, 112[C₂HF₃ON]⁺, 69[CF₃]⁺, 51[CHF₂]⁺.

Этил-4-ацетокси-4-бром-2,2-дифторбутаноат (14d).

Т.кип. 125-127°C/10 Торр. ЯМР ^1H δ : 1,5 (т, 3H, $\underline{\text{CH}_3\text{CH}_2}$), 2,25 (с, 3H, CH_3), 3,1-3,6 (м, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 4,6 (кв, 2H, $\text{CH}_3\underline{\text{CH}_2}$), 7 (м, 1H, CHBr); ЯМР ^{19}F δ : -107,4, -105,6 (AB_{KB} , 2F, $^2J_{\text{FF}} = 282$ Гц, $\underline{\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Et}}$). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 289[M+H]⁺, 209[C₈H₁₀F₂O₄]⁺, 167[C₆H₈F₂O₃]⁺ (100%), 147[C₆H₇FO₃]⁺, 51[CHF₂]⁺, 43[C₂H₃O]⁺.

Этил-4-бром-2,2-дифтор-4-фенилбутаноат (14e).

ЯМР ^1H δ : 0,9 (т, 3H, $\underline{\text{CH}_3\text{CH}_2}$), 2,8-3,1 (м, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 3,75 (кв, 2H, $\text{CH}_3\underline{\text{CH}_2}$), 5 (м, 1H, CHBr), 6,9-7,2 (м, 5H, C_6H_5); ЯМР ^{19}F δ : -105,23, -104,57 (AB_{KB} , 2F, $^2J_{\text{FF}} = 282$ Гц, $\underline{\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Et}}$). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 227[M-Br]⁺, 207[C₁₂H₁₂FO₂]⁺, 187[C₁₂H₁₁O₂]⁺, 169[C₇H₆Br]⁺, 159[C₁₀H₄FO]⁺, 153[C₉H₇F₂]⁺, 133[C₉H₆F]⁺, 131[C₆H₈FO₂]⁺ (100%), 115[C₉H₇]⁺, 104[C₈H₈]⁺, 103[C₈H₇]⁺, 51[CHF₂]⁺.

Этил-4-бром-2,2-дифтор-4-(перфторфенил)бутаноат (14f).

Т.кип. 95°C/1,5 Торр. ЯМР ^1H δ : 1,1 (т, 3H, CH_3), 2,8-3,1 (м, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 4 (кв, 2H, $\text{CH}_3\underline{\text{CH}_2}$), 5,3 (м, 1H, $\underline{\text{CHBr}}$); ЯМР ^{19}F δ : -164 (м, 2F, м-F_{C₆F₅}), -156 (м, 1F, п-F_{C₆F₅}), -143 (м, 2F, о-F_{C₆F₅}), -109,4, -106,6 (AB_{KB} , 2F, $^2J_{\text{FF}} = 282$ Гц, $\underline{\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Et}}$). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 397[M+H]⁺, 317[M-Br]⁺ (100%), 297[C₁₂H₇F₆O₂]⁺, 271[C₁₀H₂F₇O]⁺, 269[C₁₀F₇O]⁺, 259[C₇HBrF₅]⁺, 249[C₁₁H₆F₅O]⁺, 241[C₇H₂BrF₄]⁺, 221[C₉F₆]⁺, 194[C₈H₃F₅]⁺, 174[C₈H₂F₄]⁺, 161[C₇F₄]⁺, 143[C₇HF₃]⁺, 105[C₄H₃F₂O]⁺, 51[CHF₂]⁺.

Этил-4-бром-2,2-дифтор-4-(триметоксисилил)бутаноат (14g).

ЯМР ^1H δ : 1,4 (т, 3H, $\underline{\text{CH}_3\text{CH}_2}$), 2,6-2,9 (м, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 3,4 (м, 1H, CHBr), 3,75 (с, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), 4,4 (кв, 2H, $\text{CH}_3\underline{\text{CH}_2}$); ЯМР ^{19}F δ : -108,95, -104,05 (AB_{KB} , 2F, $^2J_{\text{FF}} = 282$ Гц, $\underline{\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Et}}$). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 319[C₈H₁₄BrF₂O₄Si]⁺ (100%), 299[C₈H₁₃BrFO₄Si]⁺, 271[C₉H₁₇F₂O₅Si]⁺, 251[C₉H₁₆BrFO₅Si]⁺, 122[C₅H₂O₂Si]⁺, 103[C₄HF₂O]⁺, 91[C₃HF₂O]⁺.

(Z, E) Этил-2-(2-бромциклогексил)-2,2-дифторацетат (14h).

ЯМР ^1H δ : 1,25 (м, 3H, CH_3CH_2), 1,6-2,6 (м, 8H, Cy), 4 (дт, 1H, CHCF_2), 4,2-4,3 (м, 2H, CH_3CH_2), 4,5 (с, 1H, CHBr); ЯМР ^{19}F δ : -116,5, -107,5 (AB_{KB} , 2F, $^2J_{\text{FF}} = 282$ Гц, Z-изомер), -111,31, -110,19 (AB_{KB} , 2F, $^2J_{\text{FF}} = 282$ Гц, $\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Et}$, E-изомер). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 285[M+H] $^+$, 233[C₈H₇BrFO₂] $^+$, 205[M-Br] $^+$ (100%), 185[C₁₀H₁₄FO₂] $^+$, 177[C₈H₁₁F₂O₂] $^+$, 157[C₈H₁₀FO₂] $^+$, 131[C₇H₉F₂] $^+$, 109[C₆H₂FO] $^+$, 91[C₆H₃O] $^+$, 81[C₆H₉] $^+$, 77[C₅HO] $^+$, 51[CHF₂] $^+$.

(E) Этил-4-бром-2,2-дифтор-4-фенилбут-3-еноат (14j).

Т.кип. 110/1 Торр. ЯМР ^1H δ : 0,9 (т, 3H, CH_3CH_2), 3,8 (кв, 2H, CH_3CH_2), 6,5 (т, 1H, CHCF_2), 7,15 (м, 3H, м,п- $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_5}$), 7,3 (м, 2H о- $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_5}$); ЯМР ^{19}F δ : -94,5 (д, 2F, $^3J_{\text{FH}} = 11$ Гц, $\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Et}$). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 305[M+H] $^+$, 285[M-F] $^+$, 265[C₁₂H₁₀BrO₂] $^+$, 231[C₉H₆BrF₂] $^+$, 225[C₁₂H₁₁F₂O₂] $^+$, 213[C₉H₇BrF] $^+$ (100%), 197[C₁₁H₁₁F₂O] $^+$, 169[C₉H₇F₂O] $^+$, 151[C₉H₅F₂] $^+$, 133[C₉H₆F] $^+$, 102[C₈H₆] $^+$, 91[C₃HF₂O] $^+$, 76[C₃H₂F₂] $^+$, 75[C₃HF₂] $^+$, 63[C₂HF₂] $^+$, 50[CF₂] $^+$.

Общий метод синтеза сульфонибромидов 16a-с и 16е.

К охлажденному до 5°C раствору бромида **15a-с** или **15е** (0,33 моль) и SO₂ (38,4 г, 0,6 моль) в DMF (300 мл) при перемешивании прибавляют Zn-порошок (9,8 г, 0,15 моль) и воду (2,7 мл), при этом температура смеси поднимается до 35÷45°C. Реакционную массу перемешивают на ледяной бане, охлаждая до 25÷30°C, перемешивают при этой температуре 1 час, охлаждают до 10÷15°C, прибавляют Zn-порошок (9,8 г, 0,15 моль) и воду (2,7 мл), при этом температура смеси поднимается до 30÷35°C. Затем реакционную массу охлаждают на ледяной бане до 25÷30°C, перемешивают при этой температуре 3 часа, охлаждают до -15÷-10°C и при перемешивании прибавляют по каплям бром (76,8 г, 0,48 моль). Температуру смеси поднимают до 5÷10°C, реакционную смесь выливают в ледяную воду (500 мл), добавляют при перемешивании соляную кислоту (100 мл), нижний слой отделяют, промывают разбавленной соляной кислотой, перегоняют над P₂O₅ в вакууме и последующей ректификацией выделяют сульфонибромиды **16a-с** и **16е**.

2-(Трифторвинилокси)тетрафторэтансульфонилбромид (16a).

Выход 60%, т.кип. 33-34°C/10 Торр. Найдено (%): C, 14,10; F, 39,04; S, 9,05. C₄BrF₇O₃S. Вычислено (%): C, 14,09; F, 39,00; S, 9,40. ЯМР ^{19}F δ : -137,1 (дд, 1F, $^3J_{\text{FF-trans}} = 112$ Гц, $^3J_{\text{FF-cis}} = 68$ Гц, OCF), -123,3 (дд, 1F, $^2J_{\text{FF}} = 90$ Гц, =CF-trans), -115,8 (дд, 1F, $^2J_{\text{FF}} = 90$ Гц, =CF-cis), -109,9 (с, 2F, CF₂SO₂Br), -82,9 (с, 2F, OCF₂).

Метил-3-окса-5-бромсульфонилперфтор-2-метилвалерат (16b).

Выход 60%, т.кип. 52°C/1 Торр. ЯМР ^1H δ : 4,1 (с, 3H, CH₃); ЯМР ^{19}F δ : -133,1 (м, 1F, CF), -110,2 (с, 2F, CF₂SO₂Br), -84,2 (с, 3F, CF₃), -83,4, -75,2 (AB_{KB} , 2F, $^2J_{\text{FF}} = 143$ Гц, CF₂O).

Метил-3,6-диокса-8-бромсульфонилперфтор-2,5-диметилкаприлат (16с).

Синтез сульфонилабромида **16c** осуществляют по общему методу в 450 мл DMF на 0,33 моль **15c**. Ректификацией выделяют фракцию 70-95°C/0,5 Торр, содержащую 70% **16c** и 30% **15c**.

Выход 50%. Для **16c**: ЯМР ^1H δ : 4,0 (с, 3H, CH_3); ЯМР ^{19}F δ : -146,5 (м, 1F, CF_2), -133,6 (м, 1F, CF_2O), -110,3 (с, 2F, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Br}$), -84,7 (м, 6F, CF_3), -88÷-80 (м, 2F, CF_2O), -78 (м, 2F, CF_2O).

3,6-Диоксаперфтор-4-метилоктансульфонилбромид (16d).

К охлажденному до 5°C раствору SO_2 (38,4 г, 0,6 моль) в DMF (450 мл) при перемешивании прибавляют Zn-порошок (9,8 г, 0,15 моль) и воду (2,7 мл), при этом температура смеси поднимается до 35÷45°C. Реакционную массу перемешивают на ледяной бане, охлаждая до 10÷15°C, прибавляют Zn-порошок (9,8 г, 0,15 моль) и воду (2,7 мл), при этом температура смеси поднимается до 30÷35°C. Затем в реакционную смесь добавляют бромид **15d** (96,2 г, 0,2 моль), нагревают при интенсивном перемешивании до 55÷60°C в течение 3-4 часов, охлаждают до -15÷-10°C и при перемешивании прибавляют по каплям бром (76,8 г, 0,48 моль). Температуру смеси поднимают до 5÷10°C, реакционную смесь выливают в ледяную воду (500 мл), добавляют при перемешивании соляную кислоту (100 мл), нижний слой отделяют, промывают разбавленной соляной кислотой, перегоняют над P_2O_5 в вакууме и последующей ректификацией выделяют сульфонилабромид **16d**.

Выход 60%, т.кип. 57-58°C/15 Торр. ЯМР ^{19}F δ : -147,1 (м, 1F, CF), -110,7 (с, 2F, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Br}$), -90,9 (м, 2F, CF_2O), -89,7 (м, 3F, CF_3), -85,2 (м, 2F, CF_2O), -82,4 (м, 3F, CF_3), -78,4 (м, 2F, CF_2O).

3-Окса-5-бромсульфонилперфторпентансульфонилфторид (16e).

Выход 40%, т.кип. 72-73°C/10 Торр. ЯМР ^{19}F δ : -114,1 (м, 2F, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$), -110,4 (с, 2F, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Br}$), -83,5 (м, 2F, CF_2O), -80,7 (м, 2F, CF_2O), 43,9 (м, 1F, SO_2F).

Синтез соединений 17a-e.

В условиях получения соединений **14a-j** из сульфонилабромидов **16a-e** и аллилтрифторацетата (**13**) получены аддукты **17a-e**.

2-Бром-4,4,5,5-тетрафтор-5-трифторвинилоксипентилтрифторацетат (17a).

Выход 70%. ЯМР ^1H δ : 2,75 (м, 2H, CH_2CF_2), 4,4 (м, 1H, CHBr), 4,6 (д, 2H, CH_2O); ЯМР ^{19}F δ : -137,6 (дд, 1F, $^3J_{\text{FF-trans}} = 112$ Гц, $^3J_{\text{FF-cis}} = 68$ Гц, OCF), -125,2 (дд, 1F, $^2J_{\text{FF}} = 90$ Гц, =CF-trans), -118,9 (м, 2F, CF_2), -117,3 (дд, 1F, $^2J_{\text{FF}} = 90$ Гц, =CF-cis), -92,5 (с, 2F, CF_2O), -77,5 (с, 3F, CF_3). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 351[M-Br] $^+$, 333[C₇H₅BrF₇O₂] $^+$, 313[C₇H₄BrF₆O₂] $^+$, 297[C₇H₄BrF₆O] $^+$, 279[C₇H₃BrF₅O] $^+$, 269[C₇HBrF₃O₃] $^+$, 249[C₇BrF₂O₃] $^+$, 219[C₅H₄BrF₄] $^+$, 199[C₅H₃BrF₃] $^+$, 189[C₅H₅F₄O₃] $^+$, 169[C₄H₄BrF₂] $^+$, 157[C₅H₅F₄O] $^+$, 155[C₃H₂BrF₂] $^+$, 145[C₄H₅F₄O] $^+$, 139[C₅H₃F₄] $^+$, 109[C₄H₄F₃] $^+$, 95[C₃H₅F₂O] $^+$, 77[C₃H₃F₂] $^+$, 69[CF₃] $^+$ (100%), 51[CHF₂] $^+$.

Метил-3-окса-7-бром-8-трифторацетокси-2-трифторметил-2,4,4,5,5-пентафторкаприлат (17b).

Выход 70%. ЯМР ^1H δ : 2,8 (м, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 3,95 (с, 3H, CH_3), 4,5 (м, 1H, CHBr), 4,65 (м, 2H, CH_2O); ЯМР ^{19}F δ : -134,1 (м, 1F, CF), -118,8 (м, 2F, $\underline{\text{CF}_2\text{CH}_2}$), -93,4, -86,0 (AB_{KB} , 2F, $^2J_{\text{FF}} = 143$ Гц, CF_2O), -84,7 (с, 3F, $\underline{\text{CFCE}_3}$), -77,5 (с, 3F, $\underline{\text{CF}_3\text{CO}_2}$). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 523[M+ CH_3] $^+$, 449[C₉H₅BrF₁₁O₃] $^+$, 429[M-Br] $^+$, 409[C₁₁H₇F₁₀O₅] $^+$, 375[C₁₀H₄BrF₁₁O₄] $^+$, 355[C₁₀H₃BrF₁₀O₄] $^+$, 335[C₁₀H₂BrF₉O₄] $^+$, 315[C₉H₇F₈O₃] $^+$, 295[C₉H₆F₇O₃] $^+$ (100%), 275[C₉H₅F₆O₃] $^+$, 233[C₇H₄F₆O₂] $^+$, 199[C₅H₃BrF₃] $^+$, 169[C₄H₄BrF₂] $^+$, 151[C₄H₅BrF] $^+$, 131[C₄H₄Br] $^+$, 89[C₄H₃F₂] $^+$, 69[CF₃] $^+$, 59[C₂H₃O₂] $^+$.

Метил-3,6-диокса-10-бром-11-трифторацетокси-2,5-ди(трифторметил)-2,4,4,5,7,7,8,8-октафторундеканат (17с).

Смесь стереоизомеров. Выход 60%. ЯМР ^1H δ : 3,1 (м, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 4,2 (м, 3H, CH_3), 4,7 (м, 1H, CHBr), 4,9 (м, 2H, CH_2O); ЯМР ^{19}F δ : -147,1 (м, 1F, $\underline{\text{CFCF}_2}$), -133,5 (м, 1F, $\underline{\text{CFCO}_2\text{Me}}$), -118,8 (м, 2F, $\underline{\text{CF}_2\text{CH}_2}$), -88÷-80 (м, 4F, $\underline{\text{CF}_2\text{OCFCF}_2\text{O}}$), -84,5 (с, 3F, CF_3), -81,8 (с, 3F, CF_3), -77,4 (м, 3F, $\underline{\text{CF}_3\text{CO}_2}$). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 595[M-Br] $^+$, 540[C₁₂H₆BrF₁₃O₄] $^+$, 521[C₁₂H₆BrF₁₂O₄] $^+$, 461[C₁₂H₆F₁₃O₄] $^+$, 441[C₁₂H₅F₁₂O₄] $^+$, 325[C₇H₃F₁₀O₃] $^+$, 297[C₉H₅F₈O₂] $^+$, 199[C₅H₃BrF₃] $^+$, 150[C₃F₆] $^+$, 131[C₃F₅] $^+$ (100%), 119[C₅H₂F₃] $^+$, 81[C₂F₃] $^+$, 69[CF₃] $^+$, 59[C₂H₃O₂] $^+$, 51[CHF₂] $^+$, 39[C₃H₃] $^+$.

6,9-Диокса-2-бром-7-трифторметил-4,4,5,5,7,8,8,10,10,11,11,11-додекафторундецилтрифторацетат (17d).

Выход 65%. ЯМР ^1H δ : 3,1 (м, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 4,9 (м, 1H, CHBr), 5,1 (м, 2H, CH_2O); ЯМР ^{19}F δ : -147,1 (м, 1F, CF), -118,9 (м, 2F, $\underline{\text{CF}_2\text{CH}_2}$), -90,5 (м, 2F, CF_2O), -89,1 (с, 3F, CF_3), -87,6 (м, 2F, CF_2O), -84,9 (с, 2F, CF_2O), -82,0 (м, 3F, $\underline{\text{CFCE}_3}$), -77,4 (с, 3F, $\underline{\text{CF}_3\text{CO}_2}$). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 615[M-F] $^+$, 555[M-Br] $^+$, 521[C₁₀H₅BrF₁₅O₂] $^+$, 501[C₁₀H₅BrF₁₄O₂] $^+$, 419[C₁₀H₂F₁₄O₂] $^+$, 255[C₇H₃F₈O] $^+$, 219[C₅H₄BrF₄] $^+$, 199[C₅H₃BrF₃] $^+$, 169[C₄H₄BrF₂] $^+$, 155[C₃H₂BrF₂] $^+$, 139[C₅H₃F₄] $^+$, 119[C₅H₂F₃(C₂F₅)] $^+$, 95[C₃H₂F₃] $^+$, 89[C₄H₃F₂] $^+$, 77[C₃H₃F₂] $^+$, 69[CF₃] $^+$ (100%), 51[CHF₂] $^+$.

3-Окса-7-бром-8-трифторацетокси-1,1,2,2,4,4,5,5-октафтороктансульфонилфторид (17e).

Выход 60%. ЯМР ^1H δ : 3,1 (м, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CF}_2}$), 4,9 (м, 1H, CHBr), 5,1 (м, 2H, CH_2O); ЯМР ^{19}F δ : -118,9 (м, 2F, $\underline{\text{CF}_2\text{CH}_2}$), -114,1 (с, 2F, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$), -89,7 (м, 2F, CF_2O), -83,9 (м, 2F, CF_2O), -77,2 (с, 3F, $\underline{\text{CF}_3\text{CO}_2}$), 43,2 (м, 1F, SO_2F). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 453[M-Br] $^+$, 418[C₇H₄BrF₉O₃S] $^+$, 398[C₇H₃BrF₈O₃S] $^+$, 379[C₇H₃BrF₇O₃S] $^+$, 335[C₇H₄BrF₈O] $^+$, 317[C₇H₄BrF₇O] $^+$, 273[C₇H₅F₈O₂] $^+$, 253[C₇H₄F₇O₂] $^+$, 233[C₇H₃F₆O₂] $^+$, 213[C₇H₂F₅O₂] $^+$, 199[C₅H₃BrF₃] $^+$, 183[C₂F₅O₂S] $^+$, 169[C₄H₄BrF₂] $^+$, 155[C₃H₂BrF₂] $^+$, 139[C₅H₃F₄] $^+$ (100%), 119[C₅H₂F₃] $^+$, 117[C₃H₂Br] $^+$, 109[C₄H₄F₃] $^+$, 100[C₂F₄] $^+$, 95[C₃H₂F₃] $^+$, 89[C₄H₃F₂] $^+$, 69[CF₃] $^+$, 67[C₄F] $^+$, 51[CHF₂] $^+$, 39[C₃H₃] $^+$.

2,4,4,5,5-Пентафтор-2-(бромдифторметил)-3-оксатиолан-1,1-диоксид (18).

ЯМР ^{19}F δ : -128,1, -125,2 (AB_{KB} , 2F, $^2J_{\text{FF}} = 214$ Гц, CF_2SO_2), -126,8 (с, 1F, CFO), -87,4, -83,3 (AB_{KB} , 2F, $^2J_{\text{FF}} = 90$ Гц, CF_2O), -68,2, -67,3 (AB_{KB} , 2F, $^2J_{\text{FF}} = 14$ Гц, CF_2Br).

Список литературы

1. W.-Y. Huang *J.Fluor.Chem.*, **1992**, 58, 1-8.
2. W.-Y. Huang, J.-L. Chen *ActaChim.Sinica, Engl.Ed.*, **1986**, 4, 381-386.
3. W.-Y. Huang, J.-L. Chen *ActaChim.Sinica, Engl.Ed.*, **1988**, 6, 150-154.
4. Y.-F. Zhang, L. Lu, W.-Y. Huang *ActaChim.Sinica, Engl.Ed.*, **1989**, 7, 376-384.
5. W.-Y. Huang, H.-Z. Zhang *Chin.J.Chem.*, **1991**, 9, 76-83.
6. G.A. Sokol'skii, M.A. Belaventsev, I.L. Knunyants *Bull.Acad.Sci.USSR, Div.chem.sci.*, **1967**, 16, 1471-1474.
7. C. Wakselman *J.Fluor.Chem.*, **1992**, 59, 367-378.
8. S.M. Igumnov, G.I. Lekontseva, A.A. Shipigusev, V.F. Mukhametshin *Russ.J.Appl.Chem.*, **2005**, 78, 435-437.
9. S.M. Igumnov, S.R. Sterlin, A.A. Tjutjunov, Z.A. Mikhajlova Patent RU N 2497801 (**2013**).
10. . S.M. Igumnov, S.R. Sterlin, A.A. Tjutjunov Patent RU N 2503659 (**2014**).
11. S.M. Igumnov, A.A. Tjutjunov Patent RU N 2475477 (**2013**).
12. D.C. England, H. Oak U.S. Patent N 2,852,554 (**1958**).
13. I.L. Knunyants, M.A. Dmitriev, G.A. Sokol'skii USSR Certificate of Authorship N 116578 (**1958**).
14. W.R. Brasen, H.N. Cripps, C.G. Bottomley, M.W. Farlow, C.G. Krespan *J.Org.Chem.*, **1965**, 30, 4188-4193.

Статья рекомендована к публикации членом редколлегии д.х.н. проф. С.Р. Стерлиным