

1,1-Дихлоргексафторизобутилен и 2,2-дихлор-3,3-бис(трифторметил)оксиран – малотоксичные синтетические эквиваленты перфторизобутилена и его производных

А.А. Тютюнов^{ab}, А.В. Синько^{ab}, Н.Д. Каграманов^a, С.Р. Стерлин^a, С.М. Игумнов^{ab}

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

^bЗАО НПО "ПуМ-Инвест", 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28

e-mail: tuytuynov@rambler.ru

Аннотация: На основе 1,1-дихлоргексафторизобутилена и 2,2-дихлор-3,3-бис(трифторметил)оксирана разработаны методы синтеза производных α -галоген- и α -гидрогексафторизомасляных кислот и алифатических соединений, содержащих полифторованные *трет*-бутильные группы.

Ключевые слова: 1,1,1-трихлор-3,3,3-трифтор-2-(трифторметил)пропан-2-ол; 1,1-дихлоргексафторизобутилен; 2,2-дихлор-3,3-бис(трифторметил)оксиран; 2-хлор-2-фтор-3,3-бис(трифторметил)оксиран.

Перфторизобутилен (ПФИБ), являясь одним из наиболее электрофильных фторолефинов, чрезвычайно легко взаимодействует с нуклеофильными реагентами с образованием продуктов присоединения или замещения [1-2]. В частности, при действии KF или CsF ПФИБ легко образует перфтор-*трет*-бутильный анион, реакции которого подробно рассмотрены в обзорах [3-4]. Следует добавить, что перфторизобутилен является исходным соединением для получения таких продуктов как бис(трифторметил)кетен, тиокетен [5-7] и производных перфторметакриловой кислоты [8], представляющих несомненный синтетический интерес.

Основным источником ПФИБ является фракция фторуглеродов С-4, получающаяся при синтезе тетрафторэтилена и гексафторпропилена пиролизом фреона 22. Однако, усовершенствование технологии пиролиза – проведение процесса в присутствии водяного пара – позволяет практически полностью исключить образование фракции С-4 (ПФИБ, перфторбутен-2 и перфторциклобутан) [9]. Это важное с точки зрения техники безопасности изменение технологии – перфторизобутилен чрезвычайно токсичен –

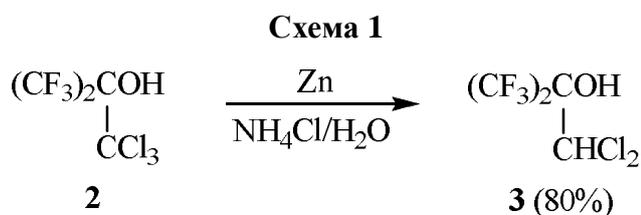
одновременно ставит задачу изыскания безопасных, препаративных методов синтеза соединений, которые получают на основе ПФИБ.

Ранее было показано, что 1,1-дихлоргексафторизобутилен (**1**) в ряде случаев реагирует аналогично ПФИБ, а также является существенно менее токсичным соединением, чем перфторизобутилен ($LC_{50} > 25000$ и $880 \text{ мг} \cdot \text{мин} \cdot \text{м}^{-3}$ соответственно) [10]. Поэтому на практике значительно удобней и безопасней использовать вместо газообразного ПФИБ (т.кип. 6°C) его достаточно высококипящий и относительно безопасный аналог **1** (т.кип. 74°C) [11].

Целью данной работы является разработка методов синтеза соединений, содержащих перфтор-*трет*-бутильную группу, а также производных гексафторизомасляной кислоты без использования перфторизобутилена. Базовым соединением такого исследования мог бы явиться 1,1,1-трихлор-3,3,3-трифтор-2-(трифторметил)пропан-2-ол (**2**) – соединение, содержащее пергалогидрированную *трет*-бутильную группу, простые методы синтеза которого из гексафторацетона и трихлоруксусной кислоты или трихлорацетата натрия разработаны ранее [12-13].

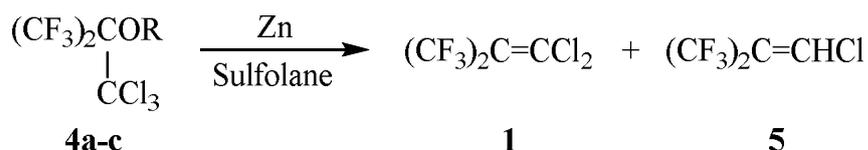
Известно, что третичный спирт **2** под действием PCl_5 дезоксихлорируется, давая 1,1-дихлоргексафторизобутилен (**1**), однако выход **1** после 8-ми часового кипячения реакционной смеси не превышает 42% (при 40% конверсии **2**) [14]. Принимая во внимание тот факт, что вицинальные галогенгидрины гладко восстанавливаются в олефины цинком в среде спирта или уксусной кислоты [15-16], нами исследована возможность восстановления **2** в **1**, как альтернативного пути синтеза дихлоризобутилена **1**.

Оказалось, что взаимодействие **2** с цинковой пылью в уксусной кислоте или сульфолане приводит к восстановлению трихлорметильной группы и образованию смеси соответствующих третичных спиртов. Причем в случае осуществления этой реакции в воде в присутствии хлористого аммония удается селективно синтезировать дихлоргексафтор-*трет*-бутанол **3**.



Трансформация ОН-группы в **2** в сложноэфирную-группу с повышенной нуклеофугностью, например CH_3CO_2 , CF_3CO_2 , $\text{ClCH}_2\text{CFCICO}_2$ или CH_3SO_3 , позволяет превращать эфиры **4a-c** реакцией с цинком в дихлоризобутилен **1** с препаративным выходом (60-80%):

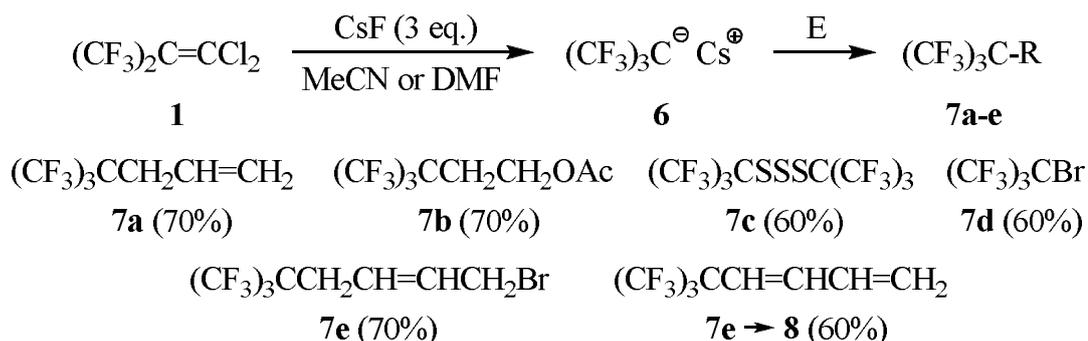
Схема 2



(выход **1**) **4a**: R = CH₃CO (63%); **4b**: R = CF₃CO (76%); **4c**: R = CH₃SO₂ (80%)

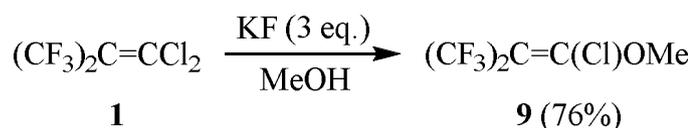
В отличие от ПФИБ образование перфтор-*трет*-бутильного аниона **6** из дихлоризобутилена **1** под действием KF в таких растворителях как диглим, ацетонитрил, DMF не наблюдается даже при нагревании или в присутствии 18-краун-6, Ph₄PBr, (Et₂N)₃CCl. Также дихлоризобутилен **1** не образует **6** с CsF в диглиме. Однако действие трех эквивалентов CsF на **1** в ацетонитриле или DMF приводит к образованию **6** (ЯМР ¹⁹F d: -47 (уш.с, (CF₃)₃C⁻)), который далее может использоваться в реакциях с различными электрофильными реагентами для синтеза соединений, содержащих перфтор-*трет*-бутильную группу, например **7a-e**, а также мономера **8**.

Схема 3



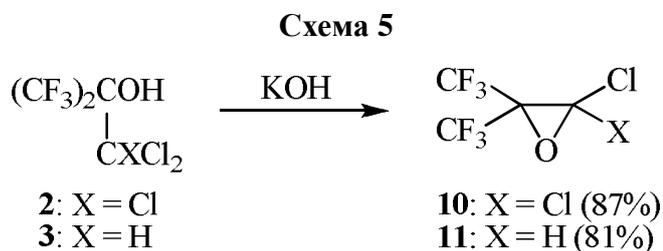
В тоже время реакция олефина **1** с MeOH в присутствии KF или KOH приводит к образованию хлоргексафторизобутенилметилового эфира **9** в качестве основного продукта реакции в результате нуклеофильного присоединения метанола с последующим дегидрохлорированием. Ранее аналогичной реакцией **1** с арилтиолами были получены арилхлоргексафторизобутенилсульфиды [11].

Схема 4



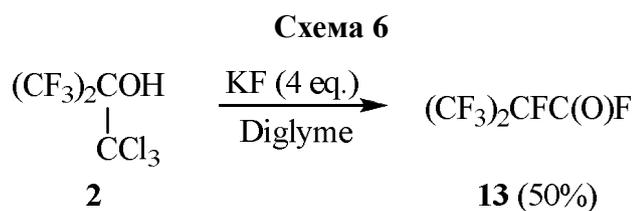
Другим важным аспектом химии вицинальных галогенспиртов, к которым можно отнести 1,1,1-трихлор-3,3,3-трифтор-2-(трифторметил)пропан-2-ол (**2**), является их способность подвергаться под действием оснований дегидрогалогенированию с образованием эпоксидов, в том числе фторсодержащих [17-18].

Так, ранее было показано, что **2** дегидрохлорируется водной щелочью с образованием окиси 1,1-дихлоргексафторизобутилена (**10**) с 50%-ным выходом [12]. В ходе работы было установлено, что реакция **2** с твердым КОН позволяет повысить выход окиси **10** до 87%. Аналогично *трет*-бутанол **3** был превращен в окись **11** с выходом 81%:



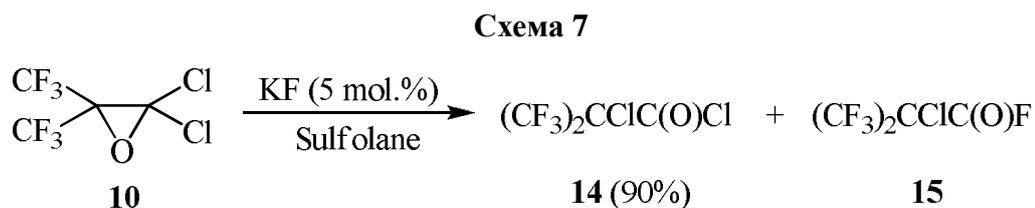
В то же время хлороктафтор-*трет*-бутанол $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CF}_2\text{Cl}$ (**12**) не дегидрохлорируется КОН даже при длительном кипячении.

Высокая основность фторид-иона [19-20] давала основание полагать, что реакция *трет*-бутанола **2** с KF в апротонной среде также будет приводить к образованию окиси **10**. Действительно спирт **2** реагирует с KF в диглиме при 100÷140°C, однако в качестве основного продукта реакции был получен перфторизобутироилфторид (**13**) с выходом ~50%.



Очевидно, ацилфторид **13** образуется в результате реакции Йощича-Рива [21-22], интермедиатом которой является *гем*-дихлорэпоксид **10**, раскрывающийся фторид-анионом с образованием перфторизобутироилхлорида и последующим фторированием хлорформильной группы.

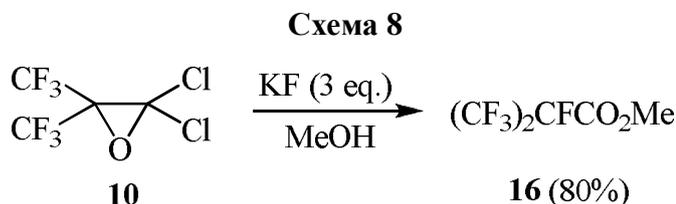
Дальнейшее исследование реакции окиси **10** с фтористым калием показало, что в таких апротонных растворителях как диглим, ацетонитрил или сульфолан в присутствии KF окисан **10** изомеризуется с образованием хлорангидрида α -хлорперфторизомасляной кислоты (**14**).



При увеличении количества вводимого в реакцию KF образуется α -хлорперфторизобутироилфторид (**15**) в качестве основного продукта реакции.

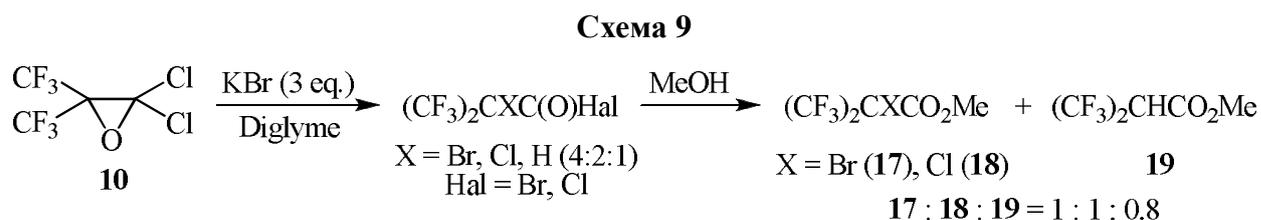
Изобутироилгалогениды **14-15** являются удобными исходными соединениями для синтеза бис(трифторметил)кетена [23].

В свою очередь при взаимодействии окиси **10** с избытком фтористого калия в метаноле наблюдается образование исключительно метилового эфира перфторизомазляной кислоты (**16**).



Очевидно, что образование α -галогенгексафторизобутироилгалогенидов **13-15** является следствием нуклеофильной атаки окиси **10** по третичному атому углерода галогенид-анионом (аналогично раскрытию окиси перфторизобутилена [24-25]). В том случае, когда в растворе присутствует каталитическое количество KF, например в таких растворителях как диглим или сульфолан, окись **10** преимущественно изомеризуется в хлорангидрид α -хлорперфторизомазляной кислоты (**14**). В растворе метанола, в котором растворимость KF достаточно высока, наблюдается раскрытие окиси **10** фторид-анионом и образование **16**.

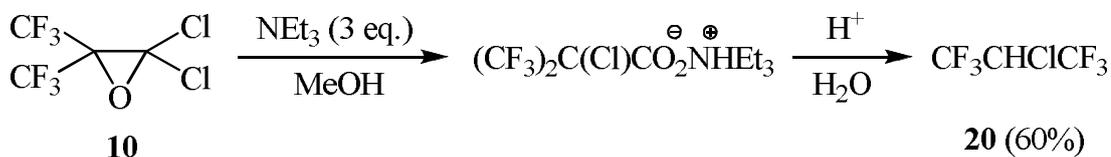
Под действием избытка KBr в диглиме окись **10** также раскрывается с образованием галогенангидридов α -бром-, α -хлор- и α -гидрогексафторизомазляных кислот в мольном соотношении 4:2:1. Очевидно, что образование α -хлорперфторизобутироилгалогенидов является следствием конкурентной атаки оксирана **10** хлорид-анионом, тогда как галогенангидриды α -гидроперфторизомазляной кислоты по всей вероятности образуются в результате галогенофильной атаки третичного атома брома. Данное предположение подтверждается появлением брома при этерификации реакционной массы метанолом и резким изменением относительного содержания α -бром- и α -гидрогексафторизобутиратов (мольное соотношение эфиров **17:18:19** = 1:1:0,8), что скорее всего связано с большей растворимостью галогенидов калия в смеси MeOH/диглим.



Интересно отметить, что при взаимодействии **10** с избытком триэтиламина в метаноле с последующим подкислением реакционной массы был получен 2-хлор-

1,1,1,3,3,3-гексафторпропан (20), образование которого можно объяснить декарбоксилированием промежуточно образующейся α -хлоргексафторизомасляной кислоты.

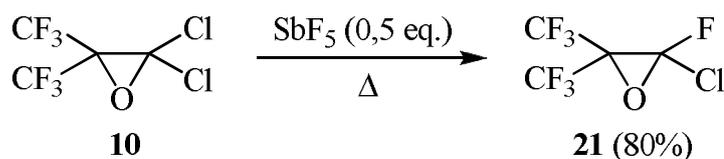
Схема 10



Ранее было показано, что окись перфторизобутилена под действием SbF_5 изомеризуется в перфторизобутироилфторид [26]; причем та же реакция, но в присутствии HF , приводит к образованию перфтор-*трет*-бутанола [27]. В свою очередь карбинол **2** может быть превращен по реакции Свартса в дихлорфтор-, хлордифтор- и перфтор-*трет*-бутанол [12, 28-29]. Нам представлялось интересным исследовать взаимодействие окиси **10** с пятифтористой сурьмой.

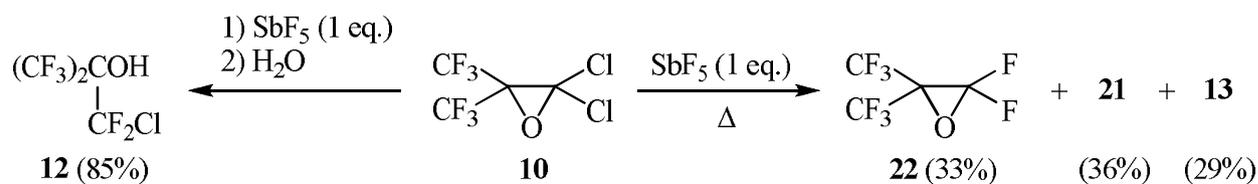
Как оказалось реакция оксирана **10** с SbF_5 (0,5 эквивалента) при $20 \div 25^\circ\text{C}$ приводит к образованию вязкой реакционной массы, которая, после перемешивания в течение 1 часа и разложения водой, дает смесь продуктов реакции, содержащей 25% оксирана **21** и 63% хлороктафтор-*трет*-бутанола (**12**). Получение карбинола **12** позволяет предположить, что его интермедиатом является $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OSbF}_3\text{Cl})\text{CF}_2\text{Cl}$. В то же время нагревание реакционной смеси с тем же соотношением реагентов с одновременной отгонкой летучих продуктов реакции приводит к образованию оксирана **21** с 80%-ным выходом:

Схема 11



Взаимодействием эквимольных количеств оксирана **10** и SbF_5 в аналогичных условиях ($20 \div 25^\circ\text{C}$, часовое перемешивание с последующим разложением реакционной смеси водой) был получен карбинол **12** с 85%-ным выходом. Постепенное нагревание этой же реакционной смеси до $180 \div 190^\circ\text{C}$ с одновременной отгонкой летучих продуктов реакции приводит к образованию смеси примерно равных количеств окиси перфторизобутилена (**22**), окиси **21** и перфторизобутироилфторида **13**:

Схема 12



Таким образом, показано, что дихлоргексафторизобутилен **1** и его окись **10** представляют несомненный интерес в качестве исходных веществ для получения соединений, содержащих полифторированные изопропильные или *трет*-бутильные группы. В частности, дихлоргексафторизобутилен **1**, являясь синтетическим эквивалентом высокотоксичного перфторизобутилена, может использоваться для введения перфтор-*трет*-бутильной группы в различные классы органических соединений, а на основе окиси **10** могут быть получены производные α -галоген- и α -гидрогексафторизомазляных кислот.

Экспериментальная часть

ЯМР ^1H , ^{19}F спектры записаны на спектрометре "Bruker AVANCE-300" при 300 и 282 МГц, соответственно, внешний стандарт CDCl_3 . Химические сдвиги для ^1H спектров приведены относительно остаточного сигнала растворителя (CHCl_3 d: 7,26) и даются в м.д. относительно ТМС. Химические сдвиги спектров ^{19}F приведены в м.д. относительно CFCl_3 . Слабополюсные сдвиги имеют положительное значение. Масс-спектры записаны на масс-спектрометре Finnigan Polaris Q (Trace GC ultra). Элементный анализ выполнен в Лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН.

1,1,1-Трихлор-3,3,3-трифтор-2-(трифторметил)пропан-2-ол (2).

Получен по описанному ранее методу из гексафторацетона и $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Na}$ [13] или с использованием $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{SiMe}_3$ по методу представленному ниже:

В 6-ти литровую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником (-78°C), соединенного со склянкой Тищенко с конц. H_2SO_4 , вносят 3,5 л диметилформаида и при перемешивании прибавляют 500 г (8,6 моль) сухого фтористого калия. В полученную суспензию при $15\div 20^\circ\text{C}$ вводят 1000 г (6 моль) гексафторацетона, смесь охлаждают до $5\div 10^\circ\text{C}$ и прибавляют по каплям 1550 г (6,58 моль) триметилсилилтрихлорацетата. Затем реакционную массу отогревают до $\sim 25^\circ\text{C}$, перемешивают 4-5 часов, оставляют на ночь, постепенно, при $15\div 20^\circ\text{C}$, прибавляют 516 г (2,19 моль) триметилсилилтрихлорацетата, смесь перемешивают 4-5 часов при $\sim 25^\circ\text{C}$, оставляют на ночь. Полноту реакции контролируют по данным ЯМР ^{19}F : в спектре должен наблюдаться сигнал **2** (-70 м.д.) и отсутствовать сигнал ГФА (-83 м.д.).

Реакционную смесь промывают 6-8 л одномолярной HCl -к-той, органический слой отделяют, промывают два раза равным объемом 5% соляной кислоты, смешивают при

15÷20°C с половинным объемом концентрированной серной кислоты, нагревают до 60÷70°C, отгоняя триметилфторсилан, остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т.кип. 50÷70°C/20 Торр.

Повторной перегонкой получают 1200 г (70%) карбинола **2**, т.кип. 30°C/10 Торр (лит. 136÷137°C [28-29]). ЯМР ¹H d: 3,6 (с, OH); ЯМР ¹⁹F d: -70,5 (с, CF₃).

2-(Дихлорметил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ол (3).

К смеси 151 г (0,53 моль) **2** и раствора 140 г (2,6 моль) хлористого аммония в 500 мл воды при интенсивном перемешивании и температуре 20÷25°C прибавляют 36 г (0,55 моль) Zп-пыли порциями по 6 г с интервалом в ~1-5 минут. Затем реакционную смесь перемешивают 1-1,5 часа, подкисляют, нагревают до четкого разделения фаз, нижний слой отделяют и перегоняют из равного объема концентрированной серной кислоты.

Ректификацией полученного дистиллята получают 106 г (80%) карбинола **3**, т.кип. 114÷115°C (лит. 115°C [29]). ЯМР ¹H: d 3,5 (уш.с, 1H, OH), 5,7 (с, 1H, CHCl₂); ЯМР ¹⁹F: d -73,7 (с, CF₃).

1,1,1-Трихлор-3,3,3-трифтор-2-(трифторметил)пропилацетат (4a).

К раствору 142,7 г (0,5 моль) карбинола **2** в 500 мл ацетонитрила при перемешивании и температуре 5÷10°C прибавляют 53,1 г (0,525 моль) триэтиламина и добавляют по каплям 41,2 г (0,525 моль) ацетилхлорида. Смесь перемешивают 3 часа при температуре 20÷25°C и выливают в двукратный объем холодной воды, нижний слой отделяют, промывают два раза двукратным объемом холодной воды, добавляют 10 г P₂O₅ и перегоняют в вакууме (10-15 Торр) собирая фракцию, выкипающую при 55÷65°C.

Повторной перегонкой получают 142 г (87%) эфира **4a**, т.кип. 62÷63°C/10 Торр. ЯМР ¹H: d 2,2 (с, CH₃); ЯМР ¹⁹F: d -65 (с, CF₃).

1,1,1-Трихлор-3,3,3-трифтор-2-(трифторметил)пропилтрифторацетат (4b).

К смеси 200 г (0,7 моль) карбинола **2** и 220,5 г (1,05 моль) (CF₃CO)₂O при перемешивании и температуре 5÷10°C медленно по каплям добавляют 77,9 г (0,77 моль) триэтиламина. Смесь перемешивают в течение 2-3 часов при 20÷25°C. Отгоняют летучие компоненты смеси в вакууме (10-15 Торр) в охлаждаемую сухим льдом ловушку, затем фракцию, выкипающую при 50÷60°C/10-15 Торр. Повторной перегонкой дистиллята получают 227 г (85%) эфира **4b**, т.кип. 60°C/10 Торр. ЯМР ¹⁹F d: -77 (с, 3F, CF₃CO₂), -65,8 (с, 6F, (CF₃)₂C).

1,1,1-Трихлор-3,3,3-трифтор-2-(трифторметил)пропилметансульфонат (4c).

К раствору 427,5 г (1,498 моль) карбинола **2** в 1 л ацетонитрила при перемешивании и температуре 5÷10°C прибавляют 167 г (1,65 моль) триэтиламина и добавляют по каплям 189 г (1,65 моль) метансульфонилхлорида. Смесь перемешивают 3-4

часа при температуре 20÷25°C и оставляют на ночь. Затем смесь выливают в двукратный объем воды, нижний слой отделяют, промывают два раза двукратным объемом воды, при необходимости добавляя немного ацетона для предотвращения загустевания, добавляют 10 г P₂O₅ и перегоняют в вакууме (0,1 Торр) собирая фракцию, выкипающую при 60÷80°C.

Получают 508,3 г (93%) сульфоната **4с**, содержащего 4% **2**. Т.кип. 80°C/0,1 Торр. ЯМР ¹H: d 3,35 (с, CH₃); ЯМР ¹⁹F: d -64,5 (с, CF₃).

1,1-Дихлоргексафторизобутилен (1).

К суспензии 108 г (1,65 моль) Zn-пыли в 300 мл сульфолана, активированной 8 мл триметилхлорсилана, при перемешивании и температуре 150÷160°C добавляют по каплям 300 г (0,825 моль) метансульфоната **4с** с одновременной отгонкой образующегося олефина **1**, содержащего 2-8% 1-хлоргексафторизобутилена **5** и следовые количества ГМДС. Полученный продукт перегоняют из конц. H₂SO₄ и при необходимости ректифицируют.

Получают 153,8 г (80%) олефина **1**, т.кип. 74°C (лит. 71÷74°C [30]). ЯМР ¹⁹F: d -61,5 (с, CF₃).

1-Хлоргексафторизобутилен (5): ЯМР ¹H: d 5,4 (уш.с, H); ЯМР ¹⁹F: d -66,4 (м, 3F, CF₃), -63 (м, 3F, CF₃). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 198[M]⁺, 179[M-F]⁺, 163[M-Cl]⁺, 147[M-HCF₂]⁺, 131[M-Cl-HCF]⁺, 129[M-CF₃]⁺, 69[CF₃]⁺(100%), 67[HCFCl]⁺, 48[CHCl]⁺.

Общая методика синтеза соединений 7а-с.

К суспензии 100 г (0,658 моль) сухого фтористого цезия в 150 мл диметилформамида при перемешивании и температуре 15÷20°C прибавляют 42 г (0,18 моль) дихлоргексафторизобутилена (**1**). Реакционную смесь перемешивают в течение 2 часов, контролируя температуру смеси внешним охлаждением, чтобы она не повышалась выше 30°C. Далее при перемешивании и температуре 20÷25°C прибавляют 0,2 моль аллилбромиды или бромэтилацетата, или 0,1 моль полухлористой серы (S₂Cl₂). Смесь перемешивают в течение 2-3 часов и оставляют на ночь. Затем реакционную смесь разбавляют 350 мл 5% соляной кислоты, продукт экстрагируют CH₂Cl₂, полученный раствор промывают несколько раз 5% соляной кислотой, растворитель отгоняют и остаток перегоняют при атмосферном давлении или в вакууме. Дополнительную очистку продукта осуществляют ректификацией.

(CF₃)₃CCH₂CH=CH₂ (7а).

Получают 32,8 г (70%), т.кип. 76÷77°C (лит. 75÷76°C [31]). ЯМР ¹⁹F: d -67 (с, CF₃).

(CF₃)₃CCH₂CH₂OAc (7b).

Получают 38,5 г (70%), т.кип. 141÷142°C (лит. 140÷142°C [32]). ЯМР ¹⁹F: d -69 (с, CF₃).

(CF₃)₃CSSSC(CF₃)₃ (7с).

Получают 28,8 г (60%), т.кип. 160°C (лит. 96÷100°C/50 Торр [33-34]). ЯМР ¹⁹F: d -65 (с, (CF₃)₃C).

(CF₃)₃CBr (7d).

К суспензии 100 г (0,658 моль) сухого фтористого цезия в 150 мл ацетонитрила при перемешивании и температуре 15÷20°C прибавляют 42 г (0,18 моль) олефина **1**. Реакционную смесь перемешивают в течение 4-5 часов, контролируя температуру смеси внешним охлаждением, чтобы она не повышалась выше 30°C. Далее при перемешивании и температуре 5÷10°C прибавляют 28,8 г (0,18 моль) брома. Смесь перемешивают в течение 15 минут и нагревают с отгонкой до температуры кипения 70°C, собирая дистиллят в охлаждаемый (0°C) приемник. Полученный раствор оставляют стоять в холодильнике (~-20°C) в течение ночи, образовавшийся кристаллический продукт отделяют, смешивают на холоду с равным объемом конц. H₂SO₄ и возгоняют.

После повторной возгонки получают 32,3 г (60%) бромид **7d**, чистотой 90%, т.сублимации 35÷40°C (лит. т.пл. 58÷59°C [35]). ЯМР ¹⁹F: d -68 (с, (CF₃)₃C).

(E)-1-Бром-6,6,6-трифтор-5,5-бис(трифторметил)гекс-2-ен (7e).

К суспензии 200 г (1,32 моль) сухого фтористого цезия в 400 мл ДМФА при перемешивании и температуре 15÷20°C прибавляют 84 г (0,36 моль) олефина **1**. Реакционную смесь перемешивают в течение 2 часов, контролируя температуру смеси внешним охлаждением, чтобы она не повышалась выше 30°C. Далее при перемешивании и температуре 20÷25°C присыпают 92 г (0,43 моль) 1,4-дибромбут-2-ена. Смесь перемешивают в течение 2-3 часов и оставляют на ночь. Затем реакционную смесь разбавляют 700 мл 5% соляной кислоты, продукт экстрагируют CH₂Cl₂, полученный раствор промывают несколько раз 5% соляной кислотой, растворитель отгоняют и остаток перегоняют в вакууме (10 Торр) собирая фракцию, выкипающую при 40÷60°C. Продукт повторно перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т.кип. 50÷55°C/10 Торр. Полученный дистиллят оставляют в холодильнике (~5°C) в течение ночи, выпавшие кристаллы исходного 1,4-дибромбут-2-ена отфильтровывают и получают 106 г **7e**, который используют в последующем синтезе без дополнительной очистки.

(E)-6,6,6-Трифтор-5,5-бис(трифторметил)гекса-1,3-диен (8).

Смесь 100 г (0,28 моль) **7e** и 31,9 г (0,57 моль) гидроксида калия в 150 мл сульфолана нагревают при перемешивании до начала сильной экзотермической реакции, в результате которой смесь начинает интенсивно кипеть. После завершения самопроизвольного кипения реакционной смеси, ее нагревают до кипения при перемешивании в течение 30 минут и продукт реакции отгоняют, собирая фракцию

кипящую 80÷100°C. После отделения воды, продукт перегоняют над КОН и очищают ректификацией.

Получают 45,7 г (60%) **8**, чистотой 98+% по ГЖХ, т.кип. 97°C. Найдено (%): С, 35,38; Н, 1,84; F, 63,08. C₈H₅F₉. Вычислено (%): С, 35,31; Н, 1,85; F, 62,84. ЯМР ¹⁹F: d -68 (с, CF₃).

Реакция олефина 1 с MeOH в присутствии оснований; получение эфиров 9 и 19.

К раствору 2,83 г КОН в 12 мл MeOH постепенно при перемешивании прибавили 10 г (43 ммоль) олефина **1**, по окончании экзотермической реакции перемешивали 0,5 часа, затем реакционную массу промыли водн. HCl, органический слой отделили, высушили над MgSO₄ и получили 8 г смеси, содержащей, по данным хроматомасс-спектрологии, 84% эфира **9** (спектр ЯМР ¹⁹F идентичен описанному в [36]), выход 76% с учетом конверсии олефина **1**, 12% олефина **1** и 4% эфира **19**. Реакция **1** с MeOH в присутствии KF приводит к образованию аналогичной по составу смеси продуктов.

Масс-спектр **9** (M/Z, отнесение): 228[M]⁺; 209[M-F]⁺; 193[M-Cl]⁺, 178[C₄F₆O]⁺; 159[C₄F₅O]⁺; 150[C₃F₆]⁺; 129[C₃HF₄O]⁺; 109[C₃F₃O]⁺; 91[C₃HFCl]⁺; 81[C₂F₃]⁺; 71[C₃FO]⁺; 69[CF₃]⁺; 63[CClO]⁺.

Обработка полученной смеси конц. H₂SO₄ приводит к количественному превращению эфира **9** в метиловый эфир α-гидроперфторизомасляной кислоты **19** (по данным ЯМР ¹⁹F-спектрологии и хромато-масс-спектрометрии).

2,2-Дихлор-3,3-бис(трифторметил)оксиран (10).

К 50 г (0,175 моль) кабинола **2** добавляют 14,56 г (0,26 моль) гидроксида калия, смесь перемешивают в течение 0,5-1 часа и медленно нагревают до начала экзотермической реакции, в процессе которой смесь интенсивно закипает. Кипение поддерживают в течение 30 минут и продукт реакции отгоняют.

Полученный дистиллят, после отделения воды, перегоняют над P₂O₅ и получают 35 г (87%) оксирана **10**, т.кип. 69÷70°C (лит. 68÷70°C [12]). ЯМР ¹⁹F: d -69,4 (с, CF₃).

3-Хлор-2,2-бис(трифторметил)оксиран (11).

К 69 г (0,275 моль) карбинола **3** добавляют при перемешивании 23 г (0,41 моль) гидроксида калия, через несколько минут начинается экзотермическая реакция и смесь разогревается. Температуру смеси контролируют внешним охлаждением так, чтобы она не закипала. После окончания экзотермической реакции смесь кипятят в течение 30 минут и продукт реакции отгоняют.

Полученный дистиллят перегоняют над P₂O₅ и получают 48 г (81%) оксирана **11**, т.кип. 52÷53°C. ЯМР ¹H: d 5,4 (уш.с, H); ЯМР ¹⁹F: d -75,2 (м, 3F, CF₃), -68,6 (м, 3F, CF₃).

2,3,3,3-Тетрафтор-2-(трифторметил)пропаноилфторид (13).

Смесь 16,27 г (0,28 моль) сухого KF и 20 г (0,07 моль) карбинола **2** в 50 мл абс. диглима медленно нагревают при перемешивании с обратным холодильником до начала экзотермической реакции, в процессе которой газообразные продукты реакции отгоняются из реакционной смеси и собираются в охлаждаемую (-78°C) ловушку. Содержимое ловушки перегоняют, собирая легкую фракцию.

Получают 7,5 г (50%) **13**, т.кип. 2÷4°C (лит. 2÷3°C [37]). ЯМР ¹⁹F d: -183,4 (м, 1F, CF(CF₃)₂), -77,2 (д, 6F, ³J_{FF} = 5,6 Гц, CF(CF₃)₂), 29,6 (м, 1F, COF).

2-Хлор-3,3,3-трифтор-2-(трифторметил)пропаноилхлорид (14).

К суспензии 0,76 г (0,013 моль) сухого фтористого калия в 30 мл сульфолана при перемешивании прибавляют 67 г (0,27 моль) оксирана **10**. Смесь нагревают при перемешивании до кипения в течение 30 минут и продукт реакции отгоняют с колонкой Вигре. Полноту изомеризации **10** в **14** контролируют ЯМР ¹⁹F: **10** (d: -67,5); **14** (d: -70,1).

Получают 60,5 г (90%) **14**, т.кип. 68÷69°C (лит. 70°C [5]). ЯМР ¹⁹F d: -70 (с, CF₃).

2-Хлор-3,3,3-трифтор-2-(трифторметил)пропаноилфторид (15).

Смесь 60 г (0,241 моль) **14** и 35 г (0,6 моль) сухого KF в 30 мл сульфолана нагревают до кипения при перемешивании с колонкой Генкеля и насадкой полной конденсации, постепенно отбирая дистиллят с т.кип. 35÷50°C. Полноту превращения **14** в **15** контролируют ЯМР ¹⁹F: **14** (d: -70,2); **15** (d: -71,5).

Получают 42 г (75%) **15**, т.кип. 34÷35°C (лит. 34°C [5]). ЯМР ¹⁹F d: -71,7 (д, 6F, ⁴J_{FF} = 11 Гц, CF₃), 32,4 (м, 1F, COF).

Метил-2,3,3,3-тетрафтор-2-(трифторметил)пропаноат (16).

К суспензии 28 г (0,48 моль) сухого KF в 100 мл метанола при перемешивании прибавляют 40 г (0,16 моль) оксирана **10**. Смесь разогревается до кипения, после завершения экзотермической реакции, смесь кипятят в течение 1 часа, охлаждают, выливают в холодную воду, нижний слой промывают холодной водой и перегоняют над P₂O₅. Продукт очищают ректификацией.

Получают 29 г (80%) **16**, т.кип. 75÷76°C (лит. 76÷77°C [38]). ЯМР ¹H: d 4,3 (уш.с, OCH₃); ЯМР ¹⁹F d: -183 (с, 1F, CF(CF₃)₂), -76,5 (с, 6F, CF(CF₃)₂).

Реакция 2,2-дихлор-3,3-бис(трифторметил)оксирана **10 с KBr.**

К суспензии 14,3 г (120 ммол) KBr в 50 мл диглима постепенно прибавляют 10 г (40 ммол) оксирана **10**, перемешивают до окончания экзотермической реакции, затем перемешивают при 75÷83°C/1,5 часа. По данным ЯМР ¹⁹F реакционная масса содержит смесь галогенангидридов α-бром-, α-хлор- и α-гидроперфторизомасляных кислот в

мольном соотношении 4:2:1 соответственно. К реакционной массе прибавили 8 мл MeOH, перемешивали 10 мин, промыли разб. HCl-кислотой, органический слой отделили и получили 9,95 г смеси, содержащей 90% эфиров $(CF_3)_2CBrCO_2Me$ (**17**) : $(CF_3)_2CClCO_2Me$ (**18**) : $(CF_3)_2CHCO_2Me$ (**19**) в мольном соотношении 1:1:0,8.

Масс-спектр эфира **17** (M/Z, отнесение): 288[M]⁺; 257[C₄BrF₆O]⁺; 229[C₃BrF₆]⁺; 210[C₃BrF₅]⁺; 191[C₃BrF₄]⁺; 179[C₂BrF₄]⁺; 178[C₄F₆O]⁺; 169[C₃BrF₂O]⁺; 160[C₂BrF₃]⁺; 159[C₄H₃F₄O₂]⁺; 150[C₃F₆]⁺; 131[C₃F₅]⁺(100%); 129[CBrF₂]⁺; 112[C₃F₄]⁺; 100[C₂F₄]⁺; 93[C₃F₃]⁺; 81[C₂F₃]⁺; 71[C₃FO]⁺; 69[CF₃]⁺; 59[C₂H₃O₂]⁺; 47[CFO].

Масс-спектр эфира **18** (M/Z, отнесение): 213[C₄ClF₆O]⁺; 185[C₃ClF₆]⁺; 166[C₃ClF₅]⁺; 159[C₄H₃F₄O₂]⁺; 150[C₃F₆]⁺; 131[C₃F₅]⁺; 116[C₂ClF₃]⁺; 100[C₂F₄]⁺; 85[CClF₂]⁺; 81[C₂F₃]⁺; 69[CF₃]⁺(100%); 59[C₂H₃O₂]⁺; 47[CFO].

Масс-спектр эфира **19** (M/Z, отнесение): 225[M+Me]⁺; 211[M+H]⁺(100%); 191[M-F]⁺; 179[C₄HF₆O]⁺; 170[C₃H₂F₄O₂]⁺; 159[C₄H₃F₄O₂]⁺; 150[C₃F₆]⁺; 140[C₄H₃F₃O₂]⁺; 113[C₃HF₄]⁺; 91[C₃HF₂O]⁺; 81[C₂F₃]⁺; 69[CF₃]⁺; 59[C₂H₃O₂]⁺.

Реакция оксирана 10 с 0,5 экв. SbF₅.

2-Хлор-2-фтор-3,3-бис(трифторметил)оксиран (21).

К 30 г (0,12 моль) оксирана **10** добавляют порциями при перемешивании и температуре 20÷25°C 13 г (0,06 моль) SbF₅. Смесь перемешивают в течение часа, выливают на колотый лед, добавляют соляной кислоты, нижний слой отделяют, промывают разбавленной соляной кислотой и перегоняют из H₂SO₄(конц.).

Получают 19 г дистиллята, содержащего по данным ГЖХ и ЯМР ¹⁹F-спектроскопии 25% окиси **21** и 63% карбинола **12**.

В следующем опыте аналогично полученную реакционную смесь медленно нагревают с одновременной отгонкой продукта реакции в охлаждаемый сухим льдом приемник. Получают 25,5 г дистиллята, содержащего по данным ГЖХ и ЯМР ¹⁹F 89% оксирана **21**, который очищают ректификацией.

Получают 22 г (80%) оксирана **21**, т.кип. 34,5÷35,5°C. Найдено (%): С, 20,53; Cl, 14,68; F, 56,73. C₄ClF₇O. Вычислено (%): С, 20,67; Cl, 15,25; F, 57,20. ЯМР ¹⁹F d: -88 (м, 1F, CFCl), -70 (с, 6F, CF₃). Масс-спектр (M/Z, отнесение): 216[M-O]⁺, 197[M-Cl]⁺, 181[C₄F₇]⁺, 169[C₃F₇]⁺, 147[C₃ClF₄]⁺, 119[C₂F₅]⁺, 93[C₃F₃]⁺, 85[CClF₂]⁺, 69[CF₃]⁺(100%), 47[CFO]⁺.

Масс-спектр карбинола **12** (M/Z, отнесение): 252[M]⁺, 233[M-F]⁺, 217[M-Cl]⁺, 197[C₄F₇O]⁺, 185[C₃F₆Cl]⁺, 163[C₃ClF₄O]⁺, 147[C₃F₅O]⁺, 119[C₂F₅]⁺, 85[CClF₂]⁺, 69[CF₃]⁺(100%), 51[CHF₂]⁺, 50[CF₂]⁺.

Реакция окиси 10 с 1 экв. SbF₅.

Вариант 1. К 30 г (0,12 моль) оксирана **10** добавляют порциями при перемешивании и температуре 20÷25°C 26 г (0,12 моль) SbF₅. Далее вязкую, медообразную смесь перемешивают в течение часа, выливают на лед, добавляют соляной кислоты, нижний слой отделяют, промывают разбавленной соляной кислотой и перегоняют из H₂SO₄(конц.).

Получают 26 г (85%) спирта **12**, т.кип. 74÷75°C (лит. 73÷74°C [29]). ЯМР ¹H: d 3,7 (уш.с, OH); ЯМР ¹⁹F d: -74,3 (т, 6F, ⁴J_{FF} = 7,5 Гц, CF₃), -62,2 (септ., 2F, CF₂Cl).

Вариант 2. Аналогично полученную реакционную смесь медленно нагревают до температуры 180÷190°C с одновременной отгонкой продуктов реакции в охлаждаемый сухим льдом приемник. Получают 19 г дистиллята, содержащего по данным ЯМР ¹⁹F: 36% окиси **21**; 33% окиси перфторизобутилена (**22**) и 29% фторангидрида **13**, а также незначительные примеси других продуктов реакции, как например 2% спирта **12**, и хлора.

Литература

1. Yu.V. Zeifman, E.G. Ter-Gabrielyan, N.P. Gambaryn, I.L. Knunyants *Russ.Chem.Rev.*, **1984**, 53, 256-273.
2. N.P. Gambaryan, E.M. Rokhlin *Russ.Chem.Rev.*, **1986**, 55, 480-494.
3. I.L. Knunyants, V.R. Polishchuk *Russ.Chem.Rev.*, **1976**, 45, 574-592.
4. B.L. Dyatkin, N.I. Delyagina, S.R. Sterlin *Russ.Chem.Rev.*, **1976**, 45, 607-614.
5. I.L. Knunyants, Yu.A. Cheburkov, M.D. Bargamova *Bull.Acad.Sci.USSR, Div.Chem.Sci.*, **1963**, 12, 1265-1268.
6. D.C. England, C.G. Krespan *J.Am.Chem.Soc.*, **1965**, 87, 4019-4020.
7. M.S. Raasch *J.Org.Chem.*, **1970**, 35, 3470-3483.
8. E.M. Rokhlin, E.G. Abduganiev, U. Utebaev *Russ.Chem.Rev.*, **1976**, 45, 593-606.
9. S. Ebnesajjad *Fluoroplastics*, Vol. 1, 2nd Ed., pp. 48-75, **2015**.
10. C.M. Timperley *Fluorine Chemistry at the Millennium Fascinated by Fluorine*, Ed. R.E. Banks, pp. 499-538, **2000**.
11. C.M. Timperley *J.Fluor.Chem.*, **1999**, 94, 37-41.
12. Yu.V. Zeifman *Bull.Russ.Acad.Sci., Div.Chem.Sci.*, **1992**, 41, 370-373.
13. A.A. Tyutyunov, A.V. Sin'ko, S.M. Igumnov, O.A. Mel'nik, Ya.S. Vygodskii, E.V. Khaidukov, V.I. Sokolov *Dokl.Chem.*, **2016**, 467, 88-90.
14. R.E.A. Dear, E.E. Gilbert, J.J. Murray *Tetrahedron*, **1971**, 27, 3345-3355.
15. H.B. Dykstra, J.F. Lewis, C.E. Boord *J.Am.Chem.Soc.*, **1930**, 52, 3396-3404.
16. J.W. Cornforth, R.H. Cornforth, K.K. Mathew *J.Chem.Soc.*, **1959**, 112-127.

17. R.A. Bekker, G.V. Asratyan, B.L. Dyatkin, I.L. Knunyants *Dokl.Akad.Nauk SSSR*, **1972**, 204, 606-609.
18. R.A. Bekker, G.V. Asratyan, B.L. Dyatkin *Zhur.Org.Khim.*, **1973**, 9, 1635-1640.
19. A.N. Nesmeyanov, K.A. Pecherskaya, G.Ya. Uretskaya *Izv.Acad.Nauk USSR, Otdel.Khim.Nauk*, **1948**, 240-245.
20. J.H. Clark *Chem.Rev.*, **1980**, 80, 429-454.
21. W. Reeve *Synthesis*, **1971**, 131-138.
22. T.S. Snowden *ARKIVOC*, **2012**, 2, 24-40.
23. Yu.A. Cheburkov, M.D. Bargamova *Bull.Acad.Sci.USSR, Div.Chem.Sci.*, **1967**, 16, 801-806.
24. I.L. Knunyants, V.V. Shokina, V.V. Tyuleneva, T.N. Razumeeva *Bull.Acad.Sci.USSR, Div.Chem.Sci.*, **1972**, 21, 1085-1088.
25. J.T. Hill *J.Fluor.Chem.*, **1977**, 9, 97-112.
26. D.E. Morin US Pat. № 3,213,134 (**1965**).
27. F.J. Pavlik US Pat. № 3,385,904 (**1968**).
28. R. Filler, R.M. Schure *J.Org.Chem.*, **1967**, 32, 1217-1219.
29. R.E.A. Dear *Synthesis*, **1970**, 361-362.
30. V.V. Tyuleneva, L.A. Rozov, Yu.V. Zeifman, I.L. Knunyants *Bull.Acad.Sci.USSR, Div.Chem.Sci.*, **1975**, 24, 1042-1045.
31. N.I. Delyagina, E.Ya. Pervova, I.L. Knunyants *Bull.Acad.Sci.USSR, Div.Chem.Sci.*, **1972**, 21, 326-329.
32. I.L. Knunyants, N.I. Delyagina, B.L. Dyatkin, I.Ya. Aliev USSR certificate of authorship № 379556 (**1973**).
33. C.G. Krespan, D.C. England *J.Org.Chem.*, **1968**, 33, 1850-1854.
34. D.C. England US Pat. № 3,544,591 (**1970**).
35. B.L. Dyatkin, A.A. Gevorkyan, I.L. Knunyants *Bull.Acad.Sci.USSR, Div.Chem.Sci.*, **1965**, 14, 1833-1835.
36. D.I. Rossman, A.J. Muller *J.Fluor.Chem.*, **1993**, 60, 61-68.
37. I.L. Knunyants, V.V. Shokina, V.V. Tyuleneva, Yu.A. Cheburkov, Yu.E. Aronov *Bull.Acad.Sci.USSR, Div.Chem.Sci.*, **1966**, 15, 1764-1766.
38. R.D. Smith, F.S. Fawcett, D.D. Coffman *J.Am.Chem.Soc.*, **1962**, 84, 4285-4288.