

УДК 547.412.91; 542.9

ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ 2,3,3,3-ТЕТРАФТОР-2-ИОДПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ, ЕЁ КАЛИЕВОЙ СОЛИ И ТРИМЕТИЛСИЛИЛОВОГО ЭФИРА

В.Э. Бойко^{аб}, А. В. Едунов^б, С.М. Игумнов^{аб}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28.
e-mail: boykii@mail.ru

^бООО НПО «ПиМ-Инвест», 119991, Москва, Ленинский проспект, 47.

Аннотация: Изучено получение 1,1,1,2-тетрафтор-2-иодэтана различными способами, показано, что наилучшим методом является способ, при котором происходит постепенное добавление раствора кислоты в диметилформамиде в заранее разогретый до 140°C диметилформамид, предложен механизм данной реакции с образованием CF₃CFI – аниона.

Ключевые слова: иодфторалканы, декарбоксилирование, 2,3,3,3-тетрафтор-2-иодпропионовая кислота.

Иодфторалканы являются базовыми синтонами фторорганической химии, они широко используются для фторалкилирования алифатических, ароматических, гетероциклических, элементоорганических соединений.[1-3]. Низшие иодфторалканы применяются также как телогены при теломеризации с образованием продуктов, используемых для синтеза фторокислот [4], фторированных спиртов [5]; мономеров для термо- и химически стабильных полимеров [6]

Недавно нами был предложен оригинальный метод получения пентафторэтилиодида из перфторпропилена [7], ключевым интермедиатом в котором является фторангидрид 2,3,3,3-тетрафтор-2-иодпропионовой кислоты **I**. В продолжение этой работы было предложено получить 1,1,1,2-тетрафтор-2-иодэтан и 1,1,2-трифтор-2-иодэтен, используя это же промежуточное соединение.

Известно получение 1,1,1,2-тетрафтор-2-иодэтана декарбоксилированием солей тетрафторпропионовой кислоты в присутствии иода в диметилформамиде с выходом около 30% [8], присоединением HF к 1-иод-1,2,2,2-тетрафторэтану в газовой фазе на хромовом катализаторе [9], иодфторированием 1,1,2-трифторэтена смесью иода и JF₅ с использованием

алюминия с иодистым алюминием в качестве катализаторов при температурах 130-140°C в автоклаве [10], а также взаимодействием 1,1,2-трифторэтена с ICl в среде HF/BF₃ при 25°C с выходом 73% [11].

Целью данной работы являлось получение 1,1,1,2-тетрафтор-2-иодэтана и 1,1,2-трифтор-2-иодэтена из 2,3,3,3-тетрафтор-2-иодпропионовой кислоты **II** и её триметилсилилового эфира **III**, которые, в свою очередь, были получены из фторангидрида **I** по приведенной ниже Схеме 1.

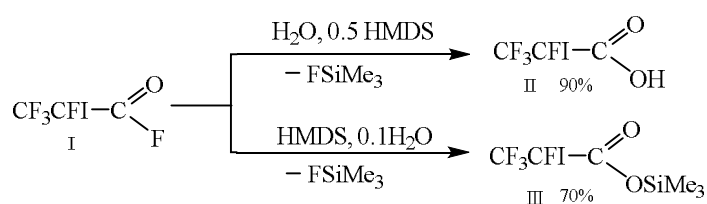


Схема 1.

В зависимости от условий проведения декарбоксилирования кислоты **II** (Схема 2) нами были получены различные результаты. При проведении процесса декарбоксилирования с одновременной отгонкой образующихся летучих продуктов выход 1,1,1,2-тетрафтор-2-иодэтана **I** составил 48% (Способ 1). В случае использования метода, заключающегося в постепенном добавлении раствора кислоты в диметилформамиде в заранее разогретый до 140°C диметилформамид (Способ 2) удалось увеличить выход желаемого продукта **IV** до 72%. Однако проведение реакции без одновременной отгонки летучих продуктов (Способ 3) привело к неожиданному результату. После выделения и сопоставления данных ГХ, спектров ЯМР ¹H, ¹⁹F и масс-спектров оказалось, что продуктами реакции помимо **IV** являются 1,1,1,2-тетрафтор-2,2-дииодэтан **V** и 2,3,3,3-тетрафторпропионовая кислота **VI**.

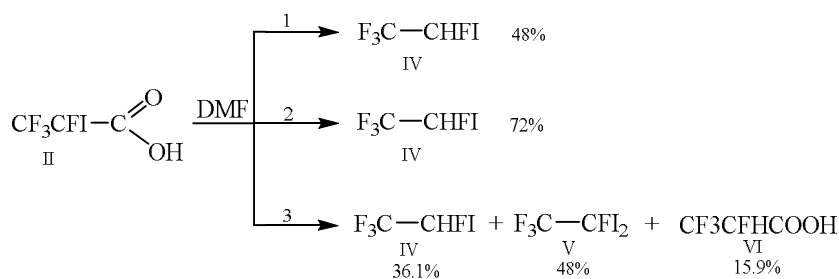


Схема 2.

Декарбоксилирование силилового эфира **III** не привело к образованию желаемого 1,1,2-трифтор-2-иодэтена **VII** и триметил(1,2,2,2-тетрафтор-1-иодэтил)силана **IX**, единственным продуктом реакции оказался 1,1,1,2-тетрафтор-2,2-дииодэтан **V**.

Как альтернативный вариант получения 1,1,2-трифтор-2-иодэтена **VIII** было проведено декарбоксилирование калиевой соли 2,3,3,3-тетрафтор-2-иодпропионовой кислоты, однако и в этом случае не произошло образование ожидаемых продуктов, результатом реакции стали соединения **IV** и **V** в соотношении 1:3.

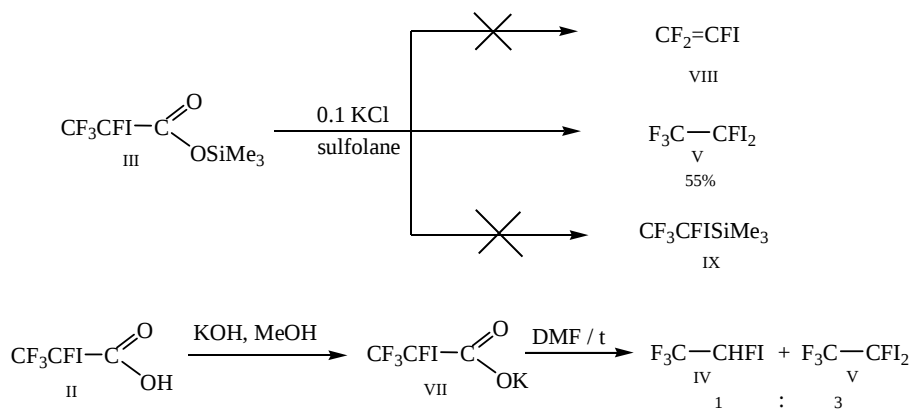


Схема 3.

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно предположить, что в результате декарбоксилирования образуется устойчивый CF_3CFI^- – анион, который вступает во взаимодействия, представленные на Схемах 4 и 5.

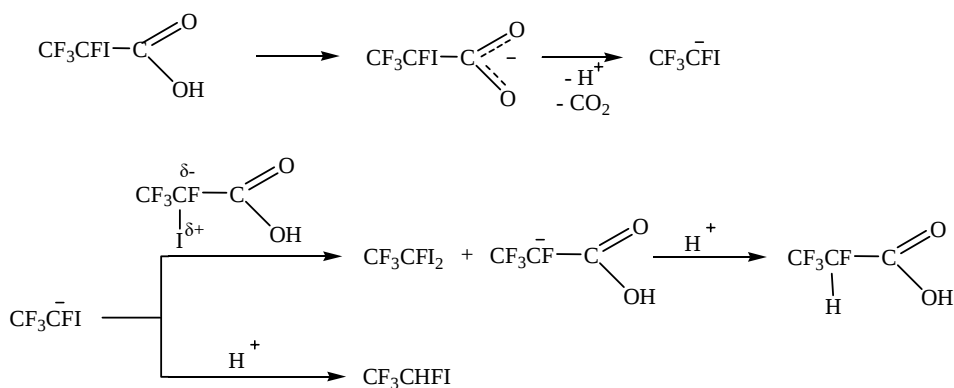


Схема 4.

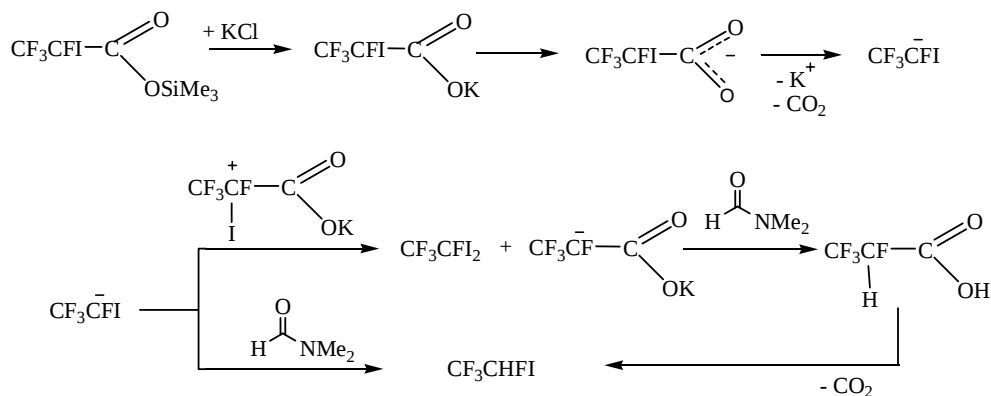


Схема 5.

Таким образом, преимущественно происходит образование диiodпроизводного **V**, а не предполагаемых алкена **VIII** или триметилсилана **IX**.

Экспериментальная часть

^1H , ^{19}F ЯМР спектры записаны на спектрометре "Bruker AVANCE-300" при 300 и 282 MHz соответственно, внешний стандарт CDCl_3 . Химические сдвиги для ^1H ЯМР спектров приведены в м.д. относительно TMS. Химические сдвиги спектров ^{19}F ЯМР приведены в м.д. относительно CFCl_3 .

Фторангидрид **I** был получен, как описано в [7].

Получение 2,3,3,3-тетрафтор-2-иодпропионовой кислоты **II**

К 6.9 г (0.383 моль) воды и 31.1 г (0.192 моль) ГМДС при перемешивании добавляют по каплям 105 г (0.383 моль) фторангидрида **I**. По мере добавления фторангидрида температура растет до 34°C и наблюдается выделение триметилфторсилана. Реакционную массу выдерживают при этой температуре в течение двух часов, затем в вакууме отгоняют в охлаждаемую смесью сухого льда с ацетоном приемную колбу 15 г фтортриметилсилана. Далее приемную колбу заменяют, в куб добавляют 0.2 г порошка меди и отгоняют 94 г 2,3,3,3-тетрафтор-2-иодпропионовой кислоты **II** в виде бесцветной жидкости. Выход 90%, чистота 97%, Т.пл. $28-31^\circ\text{C}$, Т.кип. $67-69^\circ\text{C}/20\text{ мм рт.ст.}$

^1H ЯМР, δ , м.д.: 10.1 (с, 1H, COOH);

^{19}F ЯМР, δ , м.д.: -142.3 (м, 1F, CFI), -76.5 (м, 3F, CF_3).

Получение триметилсилилового эфира 2,3,3,3-тетрафтор-2-иодпропионовой кислоты **III**

К 0.7 г (0.0394 моль) воды и 64 г (0.394 моль) ГМДС при перемешивании добавляют по каплям 108 г (0.394 моль) фторангидрида **I**. По мере добавления фторангидрида температура растёт до 46°C и наблюдается выделение триметилфторсилана. Реакционную массу нагревают до 62°C и выдерживают при этой температуре в течение 1 часа, затем в вакууме отгоняют в охлаждаемую смесь сухого льда с ацетоном приемную колбу 10 г смеси фтортирметилсилана и ГМДС. Далее приемную колбу заменяют, в куб добавляют 0.2 г порошка меди и отгоняют 95 г триметилсилилового эфира 2,3,3,3-тетрафтор-2-иодпропионовой кислоты **III** в виде бесцветной жидкости. Выход 70%, чистота 97% по ГХ, Т.кип. 52-53°C/20 мм рт.ст.

^1H ЯМР, δ , м.д.: 0.4 (с, 9H SiMe₃);

^{19}F ЯМР, δ , м.д.: -138.6 (м, 1F, CFI), -76.8 (м, 3F, CF₃).

***Получение 1,1,1,2-тетрафтор-2-иодэтана IV
Способ 1.***

Раствор 20 г (0.0735 моль) **II** в 20 г ДМФА при перемешивании постепенно нагревают до температуры 135-137°C, при которой начинается выделение газа, далее реакцию смесь медленно нагревают до 145°C, одновременно отгоняя в охлаждаемую смесь сухого льда с ацетоном приемную колбу 1,1,1,2-тетрафтор-2-иодэтана. Выход 48%, чистота 97%, Т.кип. 39°C.

***Получение 1,1,1,2-тетрафтор-2-иодэтана IV
Способ 2.***

К 20 г ДМФА, нагретого до 140°C, при перемешивании добавляют по каплям 20 г (0.0735 моль) **II** в 15 г ДМФА, одновременно отгоняя 12 г 1,1,1,2-тетрафтор-2-иодэтана в охлаждаемую смесь сухого льда с ацетоном приемную колбу. Выход 72%, чистота 97%, Т.кип. 39°C.

***Получение 1,1,1,2-тетрафтор-2-иододэтана IV
Способ 3.***

Раствор 20 г (0.0735 моль) **II** в 20 г ДМФА помещают в колбу с обратным холодильником, соединенным с холодильником глубокого охлаждения, и при перемешивании постепенно нагревают до 140°C. Выдерживают при этой температуре в течение 30 минут до завершения выделения газа, затем реакцию массу охлаждают до комнатной температуры и выливают в двукратный объём 15% соляной кислоты. Нижний

слой отделяют и промывают 2x15 мл воды, сушат над CaCl_2 . Получают 17 г смеси, содержащей по данным ГХ 36.1% **IV**, 48% **V**, 15.9% **VI**.

Получение 1,1,1,2-тетрафтор-2,2-дииодэтана V

Раствор 20 г (0.0579 моль) триметилсилилового эфира **III** и 0.4 г хлорида калия (0.00579 моль) в 20 г абс. сульфолана при перемешивании постепенно нагревают до температуры 90-93°C, при которой начинается выделение газа. Далее реакционную смесь постепенно нагревают до 150°C, одновременно отгоняя в охлаждаемую смесь сухого льда с ацетоном приемную колбу 5 г триметилфторсилана. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и выливают в двукратный объём воды, промывают 2x15 мл воды, сушат над CaCl_2 , перегоняют. Получают 6.5 г 1,1,1,2-тетрафтор-2,2-дииодэтана, чистота 96%, Т.кип. 128-130°C.

^{19}F ЯМР, δ , м.д.: -97.7 (м, 1F, CFI_2), -80.6 (м, 3F, CF_3).

Получение калиевой соли 2,3,3,3-тетрафтор-2-иодпропионовой кислоты VII

К раствору 10 г (0.0367 моль) кислоты **II** в 15 мл метанола при перемешивании добавляют по каплям 2 г (0.0367 моль) гидроксида калия в 7 мл метанола. Перемешивают 20 минут, метанол отгоняют в вакууме водоструйного насоса, соль сушат над P_2O_5 . Выход количественный.

Декарбоксилирование калиевой соли 2,3,3,3-тетрафтор-2-иодпропионовой кислоты

В двугорлую колбу объёмом 100 мл, снабжённую термометром и обратным холодильником, соединённым с холодильником глубокого охлаждения, охлаждаемого смесью сухой лёд - ацетон, со склянкой Тищенко с конц. H_2SO_4 , помещают 11 г (0.0355 моль) **VII** в 16 г ДМФА, раствор при перемешивании постепенно нагревают до 93°C и перемешивают при этой температуре в течение 30 минут до окончания выделения газа. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и выливают в двукратный объём 15% соляной кислоты, промывают 2x5 мл воды, сушат над CaCl_2 . Получают 3.2 г сырца, содержащего по данным ГХ: 26% **IV**, 74% **V**.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Строение полученных соединений изучено с

использованием оборудования «Центра исследования строения молекул» ИНЭОС РАН (Москва, РФ).

Список литературы

1. Tiers G., Journal of the American Chemical Society, **1960**, 82(20), 5513.
2. Патент США 3271441 (**1966**).
3. V.C.R. McLoughlin, J.Thrower, Tetrahedron, **1969**, 25(24), 5921-5940.
4. Патент США 3351644 (**1967**).
5. Патент США 3576885 (**1971**).
6. Патент США 3862077 (**1975**).
7. В.Э. Бойко, А. В. Едунов, С.М. Игумнов, Fluorine notes, **2016**, 6(109), 5-6.
8. Сборник «Синтезы фторорганических соединений», Часть 3, под ред. С.М. Игумнова, Э.В. Игумновой, Изд. «Тровант», М., **2015**, 214с., 3.
9. Патент Германии 3009760 (**1981**).
10. Hauptschein M., Braid M., JACS, **1961**, 83, 2383-2386.
11. Petrov V.A., Krespan C.G., J. Org. Chem., **1996**, 61, 9605-9607.