

УДК 547.22, 661.48

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. СООБЩЕНИЕ 2. ФТОРАЛКЕНЫ В СИНТЕЗАХ ФТОРКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

С.В. Вершилов^а, В.В. Корнилов, А.С.Цырульникова^а, Н.В.Лебедев^а

^а *ФГБУ НИИСК*

Аннотация: Производные фторсодержащих карбоновых кислот могут быть получены окислением фторсодержащих алкенов. Использование различных сред и окислителей позволяет расширить область применения классического метода А. Хенне. Также рассмотрены методы получения производных карбоновых кислот гидролизом и пиролизом фторсодержащих простых эфиров, и расщеплением под действием кислот Льюиса перфторированных простых эфиров.

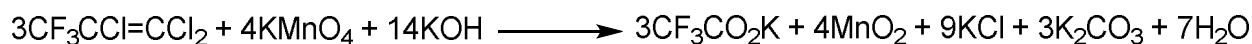
Ключевые слова: фторсодержащие карбоновые кислоты, фторсодержащие алкены, перманганат калия, интернальная двойная связь, терминальная двойная связь, перфторалкильный заместитель, фторсодержащие простые эфиры, фторсодержащие сложные эфиры.

Введение

В первой части обзора были рассмотрены следующие методы синтеза фторсодержащих карбоновых кислот: электрохимическое фторирование (ЭХФ), изомеризация и анионная полимеризация окисей перфторалкенов, олигомеризация перфторалкенов в процессах жидкофазного окисления [1]. В настоящем сообщении рассматриваются окисление фторсодержащих алкенов с сокращением углеродной цепи, а также реакции гидролиза и расщепления фторсодержащих простых эфиров.

1. Окисление полифторалкенов с сокращением углеродной цепи

Впервые метод получения фторсодержащих карбоновых кислот окислением фторсодержащих алкенов перманганатом калия в щелочной среде был предложен в 1945 г. Альбертом Хенне с коллегами (Университет Огайо) [2]. В статье было описано быстрое и почти количественное получение трифторуксусной кислоты из 3,3,3-трифтортрихлорпропена-1 (нагревание 65÷70°C, перемешивание, выход 90%) согласно уравнению на Схеме 1.

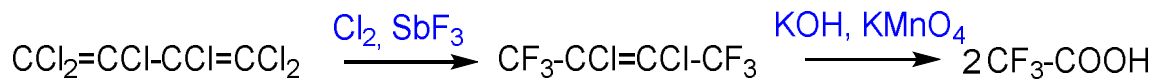
*Схема 1 [2].*

По этой методике также были получены дифторуксусная кислота из $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CCl}_2$ (выход 86%) и хлордифторуксусная кислота из $\text{CClF}_2\text{CCl}=\text{CCl}_2$ (выход 70%).

Лимитирующими факторами метода являлись с одной стороны наличие достаточного числа атомов фтора, чтобы получающаяся кислота была устойчива к галоформной реакции, с другой стороны атомы фтора должны были находиться в определенном положении. Так, попытка А. Хенне получить дихлорфторуксусную кислоту из $\text{CCl}_2\text{FCCl}=\text{CCl}_2$ была неудачной.

Аналогично были получены кислоты с диформетиленовой группой в α -положении ($\text{CH}_3\text{CF}_2\text{COOH}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{CF}_2\text{COOH}$) [3]. В то же время синтезы кислот с атомами фтора в β -положении из-за отщепления HF приводили к образованию $\text{CF}_2=\text{CHCOOH}$ вместо $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ и $\text{CH}_3\text{CF}=\text{CHCOOH}$ вместо $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{COOH}$.

При окислении алкенов с интернальной двойной связью обычно происходит разрыв углеродной цепи с образованием двух молекул карбоновых кислот. Так в статье А. Хенне и П. Тротта [4] описано окисление 1,1,1,4,4,4-гексафтордихлорбут-2-ена с образованием двух молекул трифторуксусной кислоты с выходом 83% (Схема 2).

*Схема 2 [4].*

Впоследствии фторсодержащие карбоновые кислоты были получены окислением фторхлоралкенов, фторхлорциклоалкенов, перфторциклоалкенов и др. [5-11]. Некоторые примеры получения кислот окислением перманганатом калия в щелочной среде сведены в Табл. 1.

Таблица 1. Примеры получения фторсодержащих карбоновых кислот.

Алкен	Кислота	Условия	Выход (%)	Ссылка
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$	Т.кип., 75 мин	76	[3]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$	" "	53	[3]
<i>cyclo</i> - $\text{C}_4\text{F}_4\text{Cl}_2$ ¹⁾	$\text{HO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$	" "	70	[3]

<i>cyclo</i> -C ₄ F ₆	HO ₂ CCF ₂ CF ₂ CO ₂ H	- 70°C, 10 ч, автоклав	34	[3]
<i>cyclo</i> -C ₄ F ₆	(CF ₂ COOH) ₂	105°C, 14 ч, автоклав	93	[8]
CFCl ₂ CF ₂ CO ₂ H	CFCl ₂ CF ₂ CF=CF ₂	70-80°C, 7-10 h, автоклав	62	[12]
CFCl ₂ CF ₂ CFCICF ₂ CO ₂ H	CFCl ₂ CF ₂ CFCICF ₂ CF=CF ₂	70°C, 8 ч,	57	[12]
CFCl ₂ CFCICO ₂	CFCl ₂ CFCICF=CFCl	80°C, 8 ч,	74	[13]
(CFCICO ₂ H) ₂	<i>cyclo</i> -C ₄ Cl ₂ F ₄ ²⁾	70°C, 10 ч, автоклав	62	[13]

¹⁾ 1,4-дихлор-тетрафторциклобут-1-ен; ²⁾ 2,3-дихлортетрафторбут-1-ен

Окисление фторхлорциклоалкенов и перфторциклоалкенов во многих случаях приводило к получению дикарбоновых кислот. Так, в статье [14] (M.S.Raasch et.al.) описано получение серии моно- и дифторбутеновых кислот (Схема 3) из 1,1,2-трихлор-2,3,3-трифторциклобутана, который был синтезирован присоединением хлортрифторэтилена к 1,1-дихлорэтилену (180 °С, 10 часов).

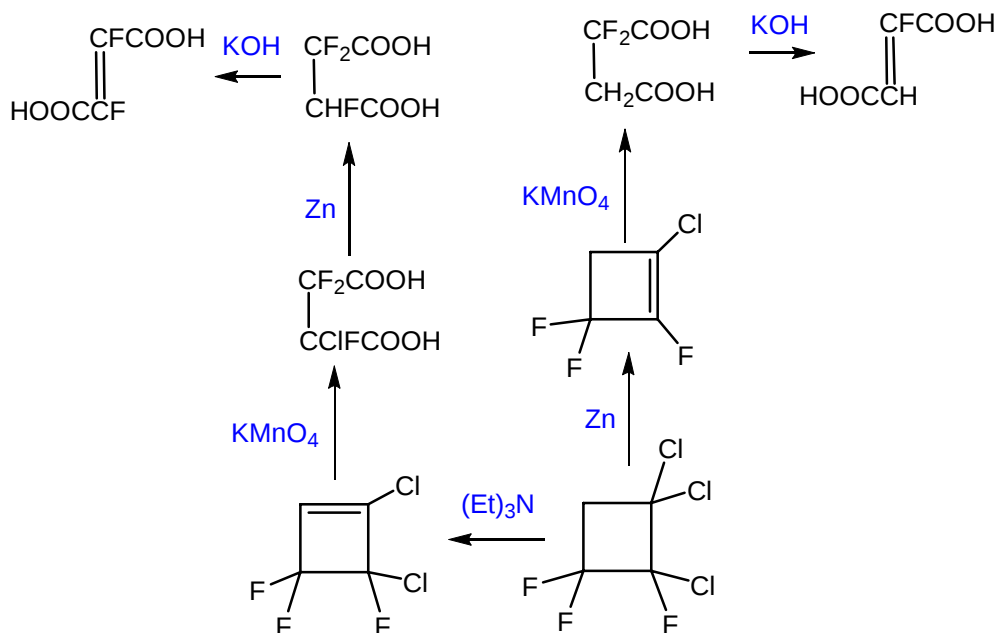


Схема 3 [14].

На следующей стадии из 1,1,2-трихлор-2,3,3-трифторциклобутана в зависимости от условий получали либо дегидрохлорированием 1,4-дихлор-3,3,4-трифторциклобутен с выходом 87% (дегидрохлорирующий агент – триэтиламин), либо дегалогенированием 1-хлор-

2,3,3-трифторциклобутен (дегалогенирующий агент – металлический цинк). Из полученных хлорфторциклобутенов окислением перманганатом калия в щелочной среде в свою очередь были получены хлортрифторянтарная (выход 85%) и 2,2-дифторянтарная кислоты соответственно.

R. N. Haszeldine и J.E.Osborne [13] для определения структуры пентафтор-1-трифторметил-циклобутена (**I**, Схема 4) проводили его окисление KMnO_4 с получением кетокислоты **II** и после ее галоформного распада перфторянтарной кислоты (75°C , 8 ч, автоклав, выход 69%) (Схема 4).

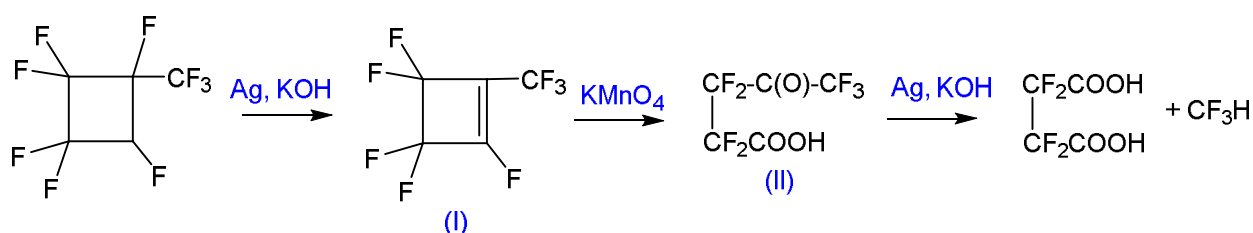


Схема 4.

Аналогично при окислении нонафтор-1-трифторметил-циклогексена KMnO_4 в щелочной среде (80°C , 15 ч, закрытая трубка) была получена натриевая соль перфторадипиновой кислоты ($\text{NaOOC}-(\text{CF}_2)_4\text{-COONa}$) с выходом 75%.

R.N. Haszeldine в своих работах [12,16] предложил общий метод синтеза фторсодержащих моно- и дикарбоновых кислот из фторированных хлорфторалкенов, получаемых дегалоидированием продуктов теломеризации хлортрифторэтилена и 1,2-дихлор-1,2,2-трифториодэтана (Уравнение 1, Схема 5). Для получения монокарбоновых кислот иод в соединении (**III**) замещали на хлор. На следующей стадии терминальную группу ($\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}-$) дегалоидированием превращали в группу ($\text{CF}_2=\text{CF}-$), окислением которой получали карбоновую кислоту (Уравнение 2, Схема 5) [12]. В статье в качестве примеров описано получение 4,4-дихлоргексафторбутена-1 с последующим синтезом β,β -дихлортрифторпропионовой кислоты (KMnO_4 , NaHCO_3 в качестве буфера) и 4,6,6-трифторнонафторгексена-1 с последующим окислением в 3,5,5-трихлоргексафторпентановую кислоту и др.

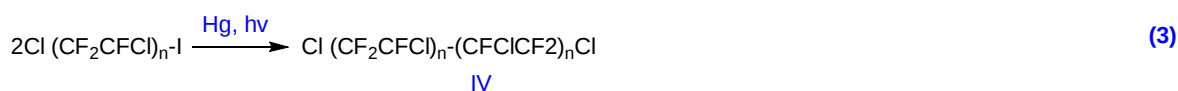
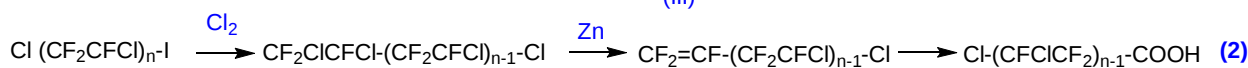
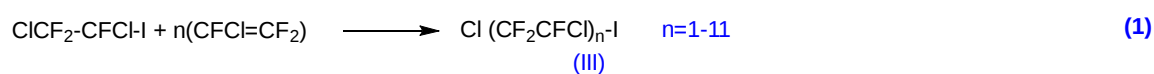
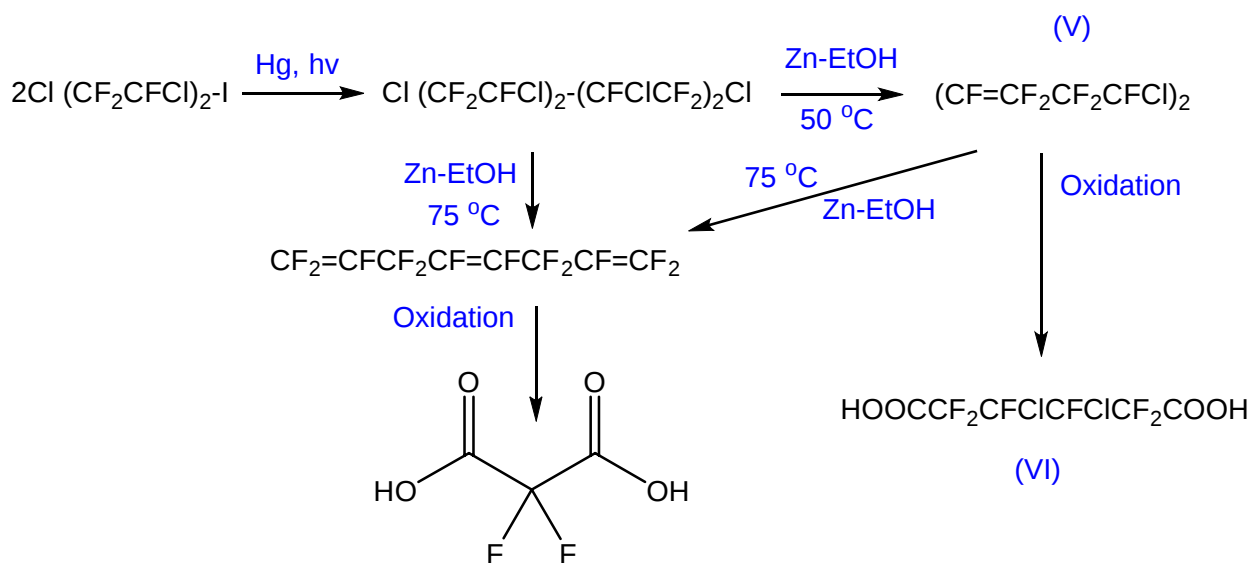


Схема 5.

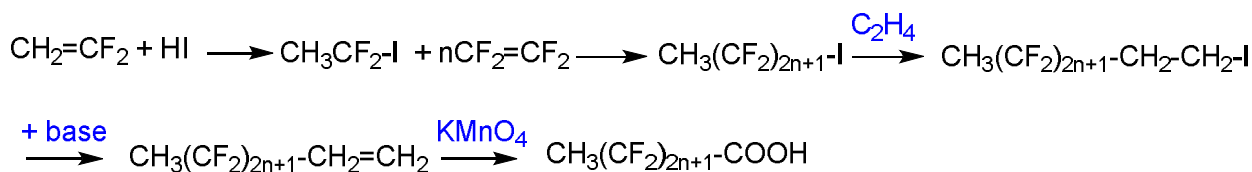
Для получения дикарбоновых кислот проводили реакцию сочетания иодида (III) с получением фторхлоралкана (IV) (Уравнение 3, Схема 5), в котором кроме терминальных фрагментов ($\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}-$) также присутствовали интернальные фрагменты ($-\text{CFCl}-\text{CFCl}-$) [16].

Поскольку дехлорирование терминальных групп обычно проходило легче дехлорирования интернальных групп, то, варьируя условия синтеза, можно было получать как диены, так и триены. Последующее окисление диенов и триенов приводило к дикарбоновым кислотам.

На Схеме 6 представлен синтез перфторокта-1,4,7-триена с последующим получением перфтормалоновой кислоты (KMnO_4 , NaHCO_3 , 35°C , 1 h, 60°C , 1 h, выход-63%). Окисление интернальной двойной связи в триене приводило к образованию двух молекул дикарбоновой кислоты. В более мягких условиях дегалогенирование приводило к образованию 4,5-дихлордодекафторокта-1,7-диена (V), из которого окислением была получена 3,4-дихлоргексафторадипиновая кислота (VI) (выход 51%).

**Схема 6 [16].**

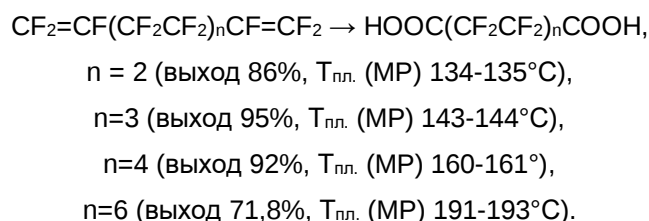
Фторкарбоновые кислоты общей формулы $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ были синтезированы К. Рондестведтом [17] в результате окисления получаемых теломеризацией соответствующих алкенов $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$. В качестве телогена автор использовал 1,1-дифторэтилиодид, который в присутствии радикальных инициаторов вступал в реакцию с тетрафторэтиленом (Схема 7). На следующей стадии к полученному иодиду $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_n\text{-I}$ присоединяли этилен.

**Схема 7.**

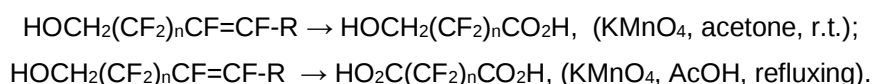
Фторсодержащий алкен с $n=11$ был получен кипячением соответствующего иодида в растворе КОН в этаноле в течение 19 ч (выход 98,6%). Затем к олефину добавляли водный раствор KMnO_4 (мольное соотношение алкен : окислитель = 0,2 : 0,67) при 90°C в течение 2,5 ч. После выделения и дистилляции получали соответствующую кислоту $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{COOH}$ (т.кип 172°C (28 мм), т.пл. $92\text{-}93^\circ\text{C}$) с выходом около 44%.

Предложенный А.Хенне с соавт. [2] метод получения фторкарбоновых кислот окислением фторалкенов в дальнейшем был признан классическим [11]. Использование различных сред и окислителей расширило область применения этого метода.

Серия α,ω -перфтордикарбоновых кислот была получена в среде ацетон (50%) -вода окислением α,ω -перфтордиолефинов (KMnO_4 , комнатная температура, 5 часов) [9]. Исходные α,ω -перфтордиолефины получали дегидрохлорированием соответствующих α,β,ψ,ω тетрахлорперфторалканов (Схема 8).

**Схема 8.**

Характер окислительного действия KMnO_4 на алкены типа $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}=\text{CF-R}$ ($n=2, 4, 6$) в различных средах был исследован Т. Нгуеном [10]. В ацетоне окисление происходило только по двойной связи (выход оксикислот составлял 70% ($n=4$) и 56% ($n=6$)). В среде уксусной кислоты при кипячении окислению подвергалась также спиртовая группа (Схема 9):

**Схема 9.**

Следует отметить, что при наличии у кратной связи только перфторалкильных заместителей, как, например в структуре олигомеров ТФЭ или ГФП, при воздействии KMnO_4

образуются диолы. Окисление триалкилзамещенных фторолефинов во многих случаях приводило к получению α -гидроксикетонов. Примеры таких реакций приведены в обзоре [18].

Интересный пример окисления алкилперфторизобутенилового эфира приведен в статье [19] (Схема 10). Эфир (VII) окисляли KMnO_4 в среде вода-ацетон при комнатной температуре с получением этилового эфира α -оксигексафторизомасляной кислоты (VIII) с выходом ~87%.

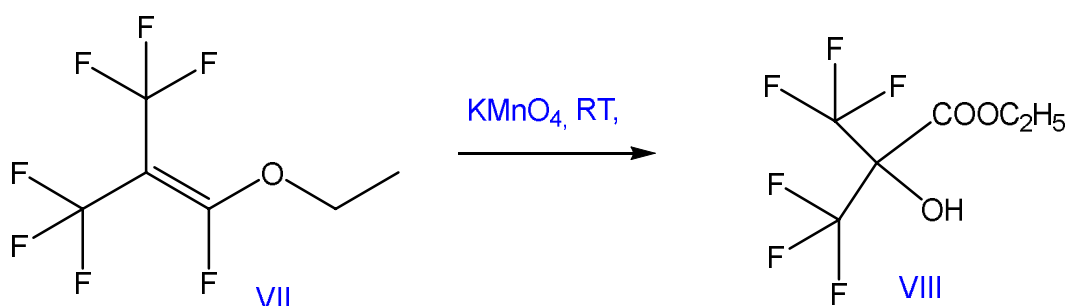


Схема 10[19].

Описано применение других окислителей кроме перманганата калия для получения фторкарбоновых кислот. Так, Гуизард с соавт. [20] проводили окисление (перфтороктил)этилена, (диперфторгексил)этилена и гексафторпропилена (ГФП) системой RuO_2 -окислитель (надуксусная кислота, надидная кислота, гипохлорит натрия) в 1,1,2-трифтортрихлорэтаноле (R-113). По мнению авторов цитируемой работы непосредственно окислителем в реакции являлся тетраоксид рутения, который получался в реакционной массе *in situ* из диоксида рутения. Об этом свидетельствовало изменение цвета раствора с черного (RuO_2) на желтый (RuO_4). Таким образом, из перфтороктилэтилена была получена перфторнонановая кислота (выход 92%), из (диперфторгексил)этилена - перфторгептановая кислота, из ГФП – перфторуксусная кислота.

По мнению ряда авторов для окисления фторсодержащих алкенов с интернальными двойными связями система RuO_2 - NaOCl может являться более эффективным реагентом по сравнению с KMnO_4 . Например, в работе [11] описано взаимодействие алкенов общей формулы $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_p\text{CF}=\text{CF}(\text{CF}_2)_m\text{CF}_3$ с использованием KMnO_4 в водном KOH при кипячении (Схема 11) и системой RuO_2 - NaOCl . Было отмечено несколько преимуществ применения системы RuO_2 - окислитель:

- проведение реакции при комнатной температуре и небольшим временем реакции (~1,5 часа)

- использование каталитических количеств диоксида рутения и более высокий выход целевого продукта
- визуальный контроль реакции по изменению цвета.

В качестве примера было приведено окисление алкена $C_{10}F_{18}$. Выход кислот в случае $KMnO_4$ составлял 50% (Схема 11), тогда как при применении $RuO_2 - NaOCl$ выход достигал 80 %.

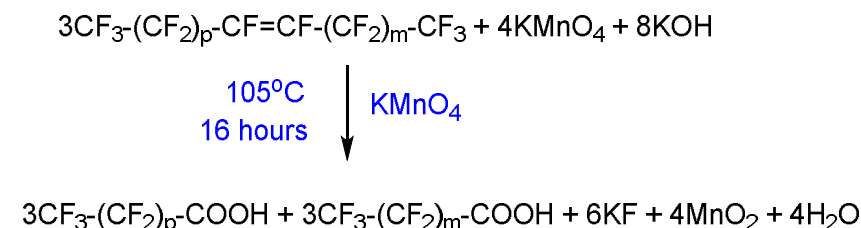


Схема 11. Окисление алкена $C_{10}F_{18}$ перманганатом калия [11].

Примеры, которые приведены в обзоре [18] также подтверждают более эффективное окисление фторированных алкенов системой $RuO_2-NaOCl$ с получением фторсодержащих карбоновых кислот. Следует отметить, что при применении RuO_2 появляется дополнительная стадия регенерации дорогостоящего катализатора.

В статье [21] приведены результаты изучения превращений метилперфтор-5-окса-6-гептеноата при действии окислителей ($K_2S_2O_8$, H_2O_2) в условиях, аналогичных для эмульсионной полимеризации ($60^\circ C$, трифосфат натрия, эмульгатор). При использовании $K_2S_2O_8$ степень превращения алкена за 6,5 часа составила 14,2%, при этом основным продуктом являлась перфторянтарная кислота (Схема 12). Аналогичные результаты были получены при использовании пероксида водорода. В отсутствие окислителя субстрат был устойчив.

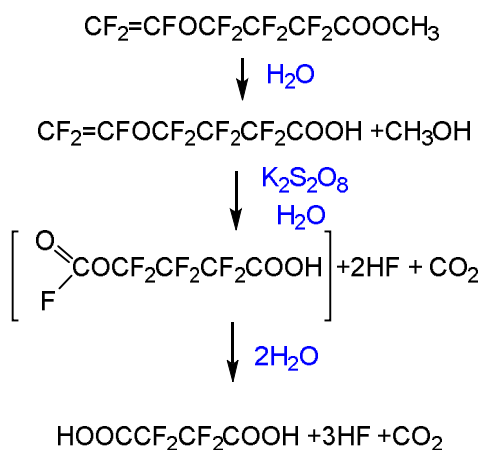


Схема 12 [17].

Для повышения эффективности процессов получения фторкарбоновых кислот окислением фторалкенов в ряде работ было предложено использование катализаторов межфазного переноса. Так, в статье [22] описано окисление 4,4-бис-трифторметил-5,5,6,6,7,7,7-гептафторгепт-1-ена. Было установлено, что реакция резко ускорялась при добавлении хлорида метилтрикаприламмония (Aliquat 336) в качестве катализатора (Схема 13):

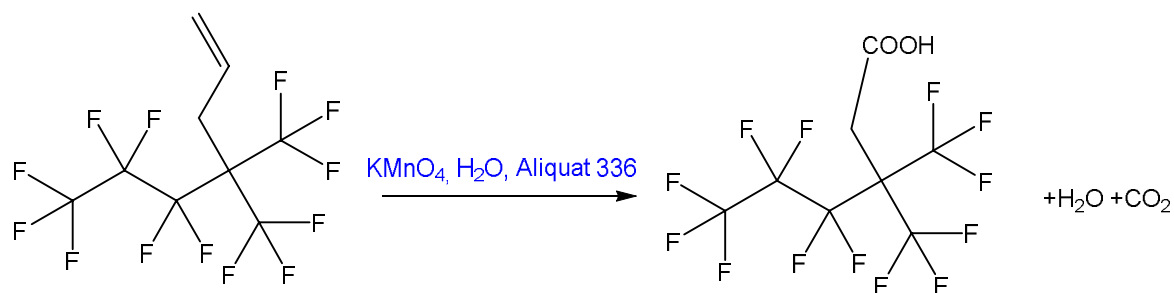


Схема 13[22].

В патенте [23] описан метод получения перфторкарбоновых кислот окислением перфторалкилалкенов перманганатом калия в воде в присутствии каталитических количеств четвертичных солей аммония, содержащих алкильные или арилалкильные группы. При умеренной температуре, продолжительности процесса 1-5 ч и соотношении алкен: KMnO_4 как 1:3,5÷4 выход кислот достигал 93-99%. В качестве катализаторов были использованы $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$; $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Cl}^-$; $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ и подобные соединения в количестве 0.01-0.05 моль/ 1 моль алкена.

Некоторые примеры представлены в Табл. 2.

Таблица 2. Получение перфторкарбоновых кислот окислением алкенов с перфторалкильным заместителем.

Алкен	Кислота ($\text{R}_\text{F}\text{CO}_2\text{H}$)	Алкен/ KMnO_4 ratio	Условия	Выход, %
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CO}_2\text{H}$	0,2:0,8	40-70°C, 3 h	96,8
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CO}_2\text{H}$	0,2:0,43	-	95,8
$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	0,2:0,69	40°C, 3 h	93,4
$\text{F}(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{F}(\text{CF}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$	0,2:0,71	50-55°C, 3 h	87,8
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2\text{H}$	-	50-55°C, 5 h	99,3
$(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	$(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H})_2$	0.1:0.7	20°C, 1 h	78

2. Получение производных фторсодержащих карбоновых кислот из простых эфиров

Другой подход к получению фторкарбоновых кислот из фторсодержащих алкенов основан на реакциях гидролиза и пиролиза (каталитического пиролиза) простых насыщенных эфиров общей формулы $R-CXH-CX_2-O-R'$ и эфиров общей формулы $R-CX=CH-O-R'$ (X-галоген, преимущественно фтор), которые могут быть получены взаимодействием фторсодержащих алкенов со спиртами. Гидролиз таких простых эфиров с использованием кислот (чаще всего H_2SO_4) приводил к получению сложных эфиров фторкарбоновых кислот, содержащих атом водорода в α -положении ($R-CFHCOOR'$).

Одно из первых упоминаний этого метода встречается в патенте DuPont [24], где был описан (disclose) процесс получения полифторэтиловых эфиров из фторсодержащих алкенов и спиртов (повышенное давление, температура $25 \div 175^\circ C$, присутствие оснований). В одном из примеров приведен синтез дифторхлорэтилэтилового эфира из 1,1-дифторхлорэтилена и этанола, для подтверждения структуры которого был получен и идентифицирован этилхлорацетат ($ClCH_2-C(O)O-C_2H_5$). Синтез осуществляли путем нагревания исходного простого эфира на силикагеле. В другом примере описана реакция трифторхлорэтилена (ТФХЭ) с этанолом с образованием этил-хлорфторацетата ($HCFClCF_2-O-C_2H_5$), структуры которого была подтверждена каталитическим гидролизом.

Немного позже Д. Парк (J.D. Park) с коллегами описали синтез эфиров фторхлоруксусной ($CFCIHCOO-R'$) и дифторуксусной ($CF_2HCOO-R$) кислот гидролизом простых эфиров, которые в свою очередь были получены взаимодействием спиртов с ТФХЭ ($RO-CF_2CFCIH$) и тетрафторэтиленом ($RO-CF_2CF_2H$) (Схема 14) [25,26].

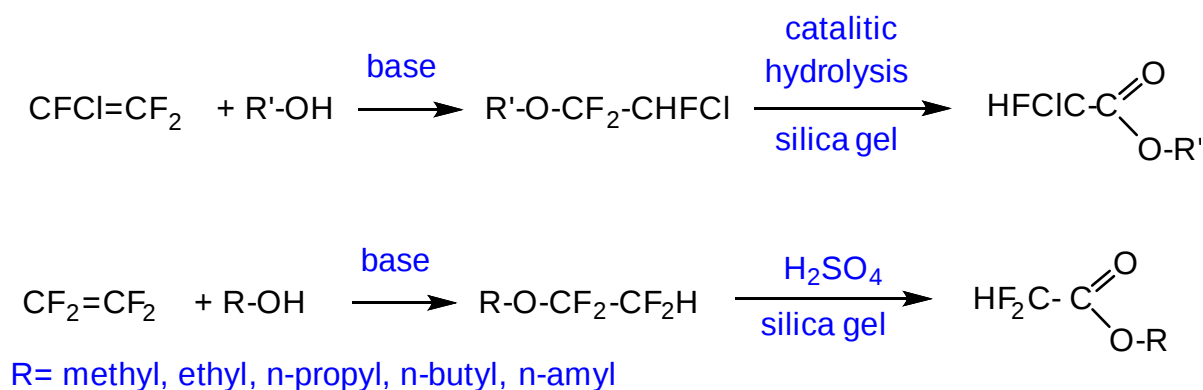


Схема 14 [25,26].

Возможный механизм процесса в 1949 г. был предложен Д. Янгом и П. Таррантом [27] на примере гидролиза 1,1,2-трифторхлорэтил этилового эфира. По мнению авторов цитируемой работы, взаимодействие начиналось с атаки протона на атом кислорода эфирного фрагмента. Промежуточный ион (I) расщеплялся на молекулу неустойчивого

α,α -дифторкарбинола (II) и карбокатион $C_2H_5^+$, который в свою очередь образовывал вторую молекулу спирта (III) (Схема 15). Перегруппировка α,α -дифторкарбинола (II) приводила к получению ацилфторида, который на последней стадии реакции взаимодействовал с молекулой спирта (III) с образованием сложного эфира.

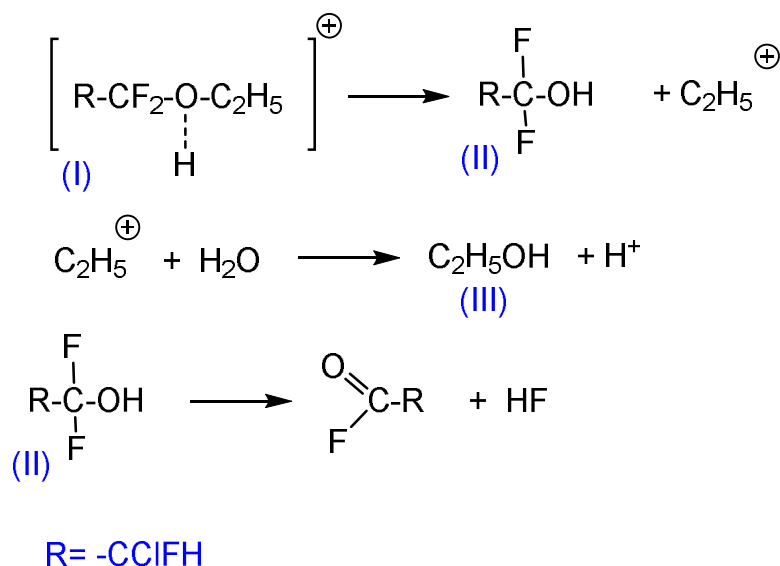


Схема 15.

Д. Янгом и П. Таррантом также был разработан препаративный метод получения производных хлорфторуксусной [27] и дифторуксусной [28] кислот и отмечены основные закономерности процесса:

- реакция гидролиза протекает экзотермично, поэтому требуется эффективное охлаждение;
- при более высоких температурах выход был более низким из-за протекания побочных реакций.
- снижение концентрации кислоты приводило к снижению выхода. Лучший выход этилхлордифторацетата (83%) был получен при 10°C и использовании двухкратного избытка 96% H_2SO_4 .
- проведение процесса в реакторе из меди, а также использование 85% фосфорной кислоты вместо серной кислоты, приводило к снижению выхода.

В статье [27] было описано получение метилового, этилового и пропилового эфиров хлорфторуксусной кислоты с выходами 55, 83 и 66% соответственно. Хлорфторуксусную кислоту в чистом виде получили путем обработки этил хлорфторацетата 10% раствором NaOH (15°C, 3 ч) с выходом после дистилляции 50%.

В 1956 г. Д. Парк [29] с коллегами синтезировал этиловые эфиры пропионовых кислот общей формулы $\text{CF}_3\text{CHXCOOC}_2\text{H}_5$ ($\text{X}=\text{Cl}$, F) из насыщенных простых эфиров, которые были получены присоединением этанола к хлорфторпропенам общей формулы $\text{CF}_3\text{CX}=\text{CX}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}$, F) [29]. Для получения сложных эфиров простые эфиры подвергались либо гидролизу (H_2SO_4), либо пиролизу с кварцевым песком.

В работах И.Л. Кнунянца с сотр. [30-32] описано присоединение спиртов к гексафторпропилену (ГФП) с образованием алкил β -гидроперфторпропиловых и алкилперфторпропениловых эфиров и последующим получением сложных эфиров, в частности метил- и этил- β -гидроперфторпропионатов [31]. В работе [32] исследован гидролиз изомерных 1,1- и 1,3-диметокси-2-гидроперфторпропанов (VI) и (VII), которые являлись продуктами присоединения метанола к метилперфторпропениловому (IV) и метилперфтораллиловому эфирам (V) (Схема 16). Омылением с помощью 50%-ной H_2SO_4 диэфир (VI) превращали в метил- β -гидроперфторпропионат (VIII), при этом диэфир (VII) в реакцию гидролиза не вступал. При более жестких условиях (конц. H_2SO_4) диэфир (VII) гидролизировался на первой стадии до метил- β -метокси- α -гидроперфторпропионата (IX) и затем до диметилфтормалоната (X) (Схема 16).

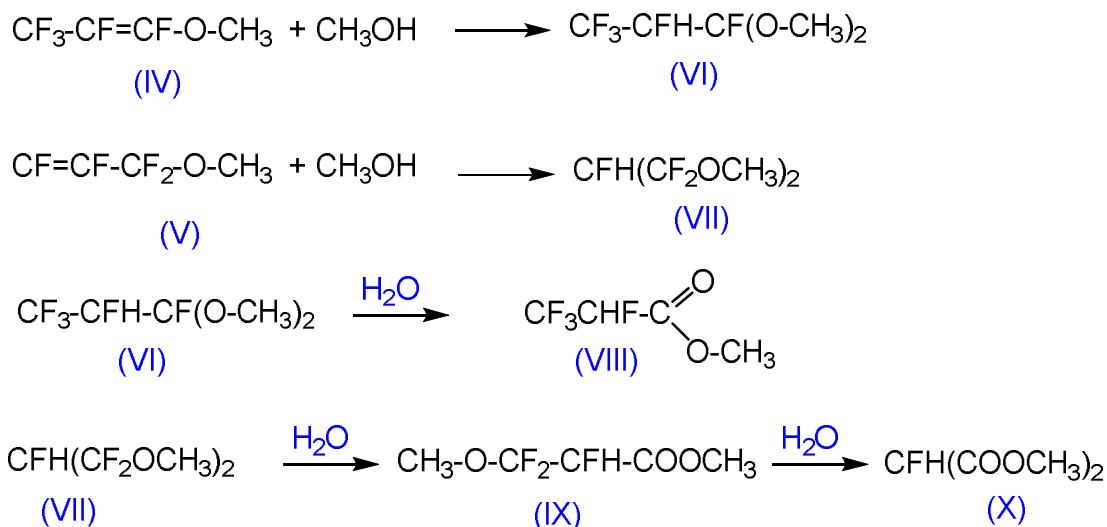


Схема 16[32].

Получение сложных эфиров фторкарбоновых кислот гидролизом простых эфиров с перфторпропениловым фрагментом также описано в статье Th.Nguyen и С.Wakselman [36].

Исикава с соавт., используя ГФП в качестве стартового соединения, получили метиловый и этиловый эфиры тетрафторпропионовой кислоты [40]. Дальнейшая обработка сложных эфиров алкоголем, а затем кислотой привели к получению с высокими выходами соответствующих эфиров фтормалоновой кислоты (Схема 17):

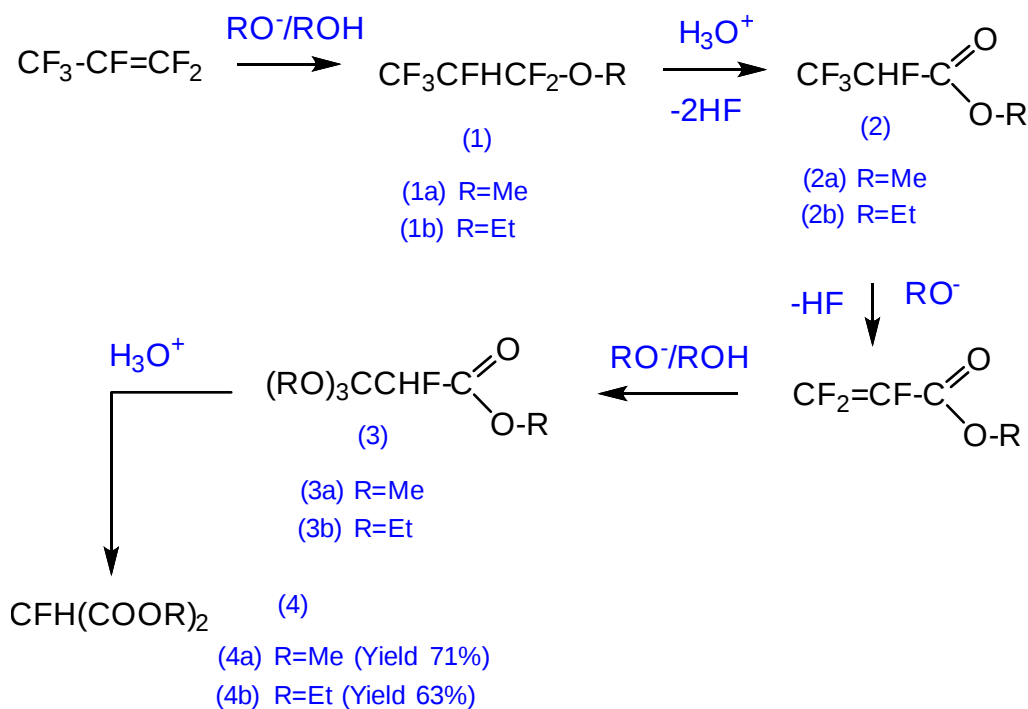
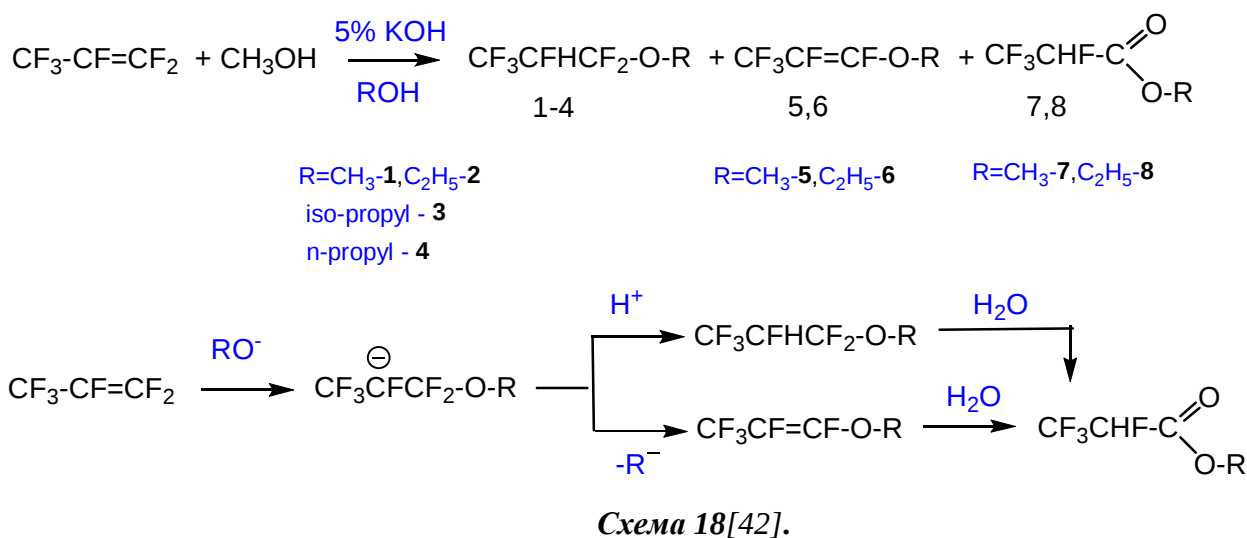


Схема 17[40].

Ингланд с соавт. [41] в процессе изучения взаимодействия метанола с ГФП при 10-25°C установили, что кроме основного продукта ($\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_3$), также образуются «более высококипящие соединения», а именно: $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CFHCF}_2\text{OCH}_3$ (б.п. 121 °C), $\text{CH}_3\text{OCF=CFCOF}$ (б.п. 142 °C) и $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CFHCOOCH}_3$ (б.п. 159 °C). В дальнейшем при взаимодействии $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_3$ с SO_3 при температуре ниже 25°C, был получен фторангидрид тетрафторпропионовой кислоты (90%), пиролиз которого (NaF , 550°C, vapor phase) привел к фторангидриду перфторакриловой кислоты (выход 90%, конверсия 87%):

В статье [42] описано взаимодействие ГФП со спиртами в присутствии каталитических количеств алкоголята натрия или щелочей при температуре 20÷40°C с получением с высокой селективностью продуктов присоединения (1-4, Схема18). Количество побочных продуктов (5-8) не превышало 5%. По мнению авторов цитируемой работы, реакция начиналась с атаки алкокси-аниона (RO^-) на атом углерода при двойной связи с образованием промежуточного карбаниона. Последний взаимодействовал с протоном с образованием соединений 1-4. Альтернативная возможность с отщеплением фтор-иона приводила к элиминированию HF с образованием алкилперфторпропениловых эфиров 5 и 6. Гидролиз обоих типов соединений приводил к получению алкиловых эфиров 2,3,3,3-тетрафторпропионовой кислоты (Схема 18). Структуры всех соединений были подтверждены ЯМР, ИК и масс-спектроскопией.



В ряде публикаций была показана возможность синтеза фторсодержащих карбоновых кислот с использованием аддуктов октафторизобутилена (ОФИБ) со спиртами. В частности, в работе И.Л.Кнунянца с соавт. [43] описано получение производных 2-трифторметилмалоновой кислоты. Гидролиз метоксипроизводных $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$ и $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_3$ в присутствии концентрированной H_2SO_4 позволил получить метил-2-гидрогексафторизобутират (**XI**) (Схема 19).

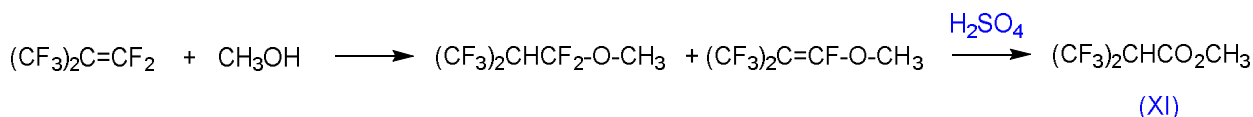


Схема 19.

Дальнейший метанолиз в присутствии $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ затрагивал трифторметильную группу в **(XI)** и приводил к метиловым эфирам 3-метокси-3,3-дифтор-2-(трифторметил)пропановой **(XII)** и 2-(трифторметил)малоновой кислот **(XIII)** (соотношение **XII**: **XIII**=25:75) с общим выходом 11% (Схема 20).

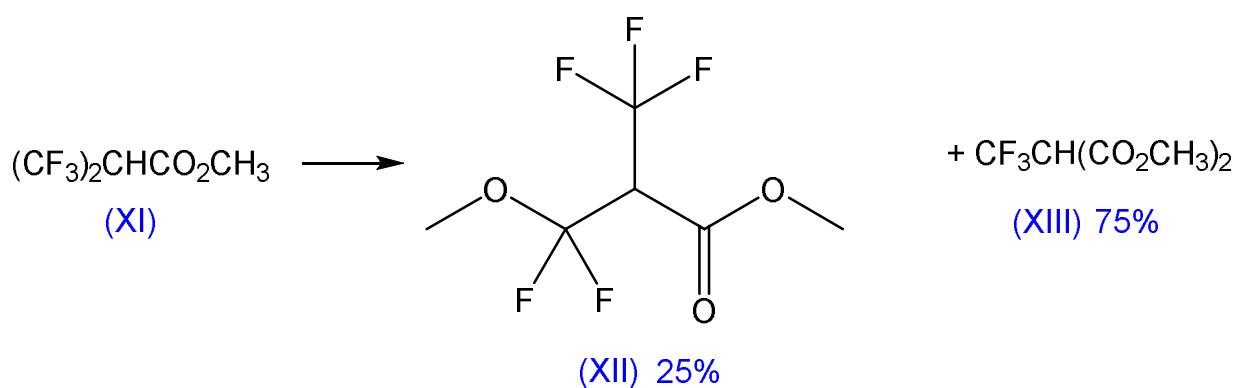


Схема 20.

В свою очередь, гидролиз (конц. H_2SO_4) эфира **XII** приводил к целевому диметил 2-(трифторметил)малонату (**XIII**) с выходом 66% (Схема 21).

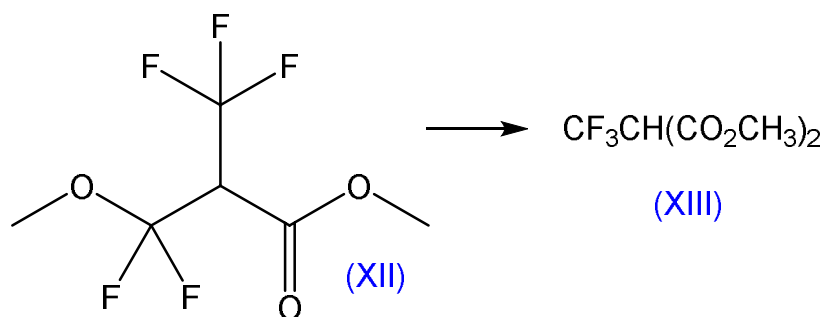


Схема 21.

Последующая трансформация трифторметильной группы в диметил 2-(трифторметил)малонате (**XIII**) приводила к образованию триметил метантрикарбоксилата (Схема 22):

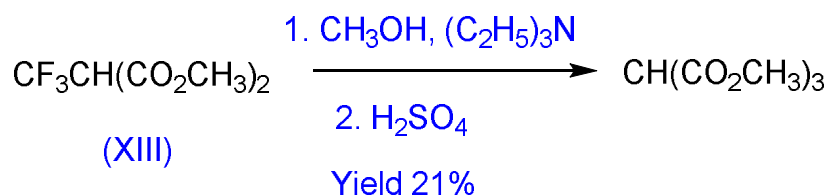


Схема 22.

В 80-е годы этот метод был оптимизирован Н. Исикава и Т. Иокосава для синтеза диметил(трифторметил)малоната. Проведение реакции в среде ДМФА при температуре $10-20^\circ\text{C}$ позволило повысить выход до 68% [44].

Взаимодействие ПФИБ и *трет*-бутанола приводило к получению сложного эфира в качестве основного продукта, который образовывался *in situ* в результате деструкции простого эфира с дальнейшей этерификацией ацилфторида спиртом (Схема 23) [45].

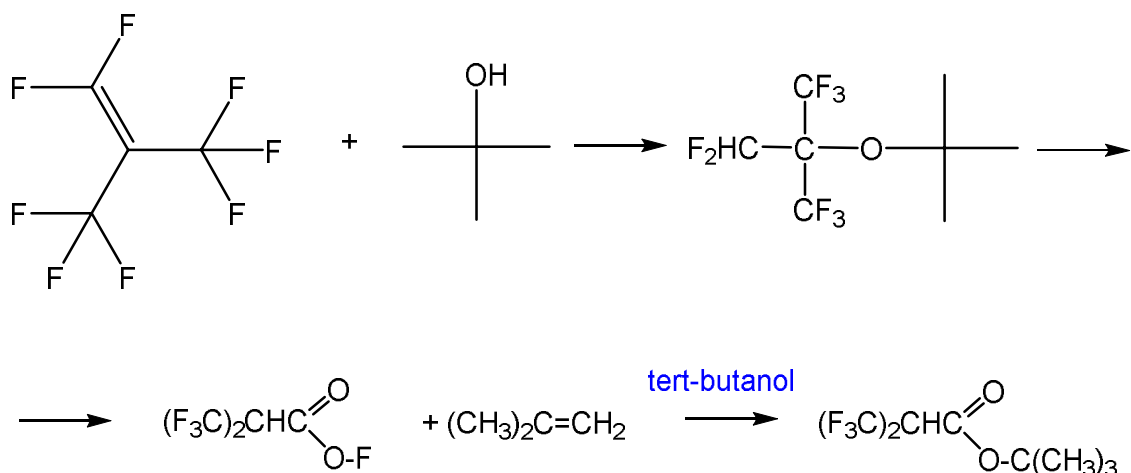


Схема 23.

Эфиры, полученные присоединением фторсодержащих спиртов к гексафторпропилену, более устойчивы к кислотному гидролизу, чем полученные из нефторированных спиртов. Так, по данным Фокина с соавт. [39] фторсодержащие эфиры формулы $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFCF}_3$ ($n=1-4$) были устойчивы к действию серной кислоты при комнатной температуре, но при продолжительном нагревании образовывали сложные эфиры тетрафторпропионовой кислоты. Например, 2,2,3,3-тетрафторпропил-2,3,3,3-тетрафторпропионат был получен при нагревании в течение 4,5 ч соответствующего простого эфира ($n=1$) в концентрированной H_2SO_4 при температуре $110-120^\circ\text{C}$ с выходом 22,4%.

В процессе трансформации фторсодержащих простых эфиров в производные сложных эфиров происходит выделение HF (см. Схему 15). Для связывания HF в реакционную смесь при гидролизе часто добавляли диоксид кремния, например, в виде кварцевого песка [28, 30], растертого стекла [31] либо силикагеля [25, 26].

Известны примеры получения сложных эфиров пиролизом. Например, в работе [29] описан пиролиз этил 2-гидроперфторпропилового эфира ($\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$) в кварцевой трубке. В результате продолжительного нагревания (12 ч.) при температуре 150°C был получен этил 2,3,3,3-тетрафторпропионат с выходом 46% (т.кип. $103-104^\circ\text{C}$ при 629 мм. рт. ст.) (Схема 24):

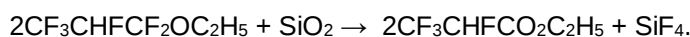


Схема 24.

Примеры каталитического пиролиза с образованием фторангидрида дифторуксусной кислоты и сложных эфиров дифторуксусной кислоты приведены в патенте Asahi Glass [46]. Так, фторангидрид дифторуксусной кислоты был получен с высоким выходом при

пропускании 1-этоксид-1,1,2,2-тетрафторэтана через U-образный реактор, который был заполнен активированной γ -окисью алюминия при 200÷250°C.

В патенте компании DuPont описано получение производных карбоновых кислот в присутствии катализаторов из фторированных метиловых или этиловых эфиров, имеющих в своем составе группы $(-\text{CF}_2-\text{O}-)$ или $(=\text{CF}-\text{O}-)$ [47]. Например, фторангидрид α -гидрогексафторизомасляной кислоты был получен из метил 1,1,3,3,3-пентафтор-2-(трифторметил)пропилового эфира в присутствии пентафторида сурьмы ($T = -40^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$) (Схема 25). Контроль реакции осуществляли по выделению газообразного фторметана.



Схема 25.

Аналогично были получены и другие производные карбоновых кислот, например, 2,3,3,3-тетрафторпропионил фторид из метил 1,1,2,3,3-гексафторпропилового эфира.

Примеры получения сложных эфиров фторсодержащих карбоновых кислот из простых эфиров сведены в Табл. 3.

Таблица 3. Примеры получения сложных эфиров фторсодержащих карбоновых кислот из простых эфиров.

Простой эфир	Сложный эфир	Условия синтеза	Выход	Литература
$\text{CHClFCF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CHClFCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	0÷10°C, 2 ч, (H^+)	82,8	[27]
$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	55-57°C, 3 ч, (H^+)	60	[28]
$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$	$\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	< 25°C, (H^+)	80	[33]
$\text{ICF}_2\text{CFClOC}_2\text{H}_5$	$\text{ICF}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	60-70°C, 1 ч (H^+)	79	[34]
$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CF}_3\text{CHFCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	< 65,6°C, (H^+)	57,4	[29]
$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CF}_3\text{CHFCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	150°C, 12 ч (пиролиз)	46	[29]
$\text{CF}_3\text{CHClCF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CF}_3\text{CHClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	0÷10°C, 2 ч, (H^+)	-	[29]
$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_3$	$\text{CF}_3\text{CHFCO}_2\text{CH}_3$	65°C, 2 ч (автоклав)	65,6	[30]
$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CF}_3\text{CHFCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	75°C, 2 ч (автоклав)	59,4	[30]
$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_3$	$\text{CF}_3\text{CHFCO}_2\text{CH}_3$	< 30°C, > 1 ч (H^+)	74	[35]
$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CF}_3\text{CHFCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	< 30°C, > 1 ч (H^+)	82	[35]
$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CF}_3\text{CHFCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	50°C, 3 ч	67	[36]

$(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$ ¹⁾	$(\text{CF}_3)_2\text{CHCO}_2\text{CH}_3$	120°C, 10 ч (H ⁺ , автоклав)	77,5	[31]
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CHFCF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CHFCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	100°C, 6 ч	19	[37]
$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CHFCO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	80°C, 3 ч (автоклав)	-	[38]
$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{CHFCO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	80°C, 3 ч (автоклав)	-	[38]
$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	$\text{CF}_3\text{CHFCO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	110-120°C, 4,5 ч (H ⁺ , автоклав)	22,4	[39]

¹⁾ также $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_3$ и $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFOCH}_3$

В отличие от вышеприведенных примеров, пергалогенированные простые эфиры проявляют устойчивость к гидролизу. Однако такие соединения под действием кислот Льюиса могут расщепляться с образованием галогенангидридов полностью галогенированных кислот и пергалогеналканов.

В статье Тирса [48] описан процесс взаимодействия ди-*n*-перфторалкиловых эфиров с AlCl_3 при нагревании в автоклаве с получением хлорангидрида и трихлоралкана (Табл. 4).



Таблица 4. Результаты взаимодействия ди-*n*-перфторалкиловых эфиров с AlCl_3 .

Эфир	Соотношение Эфир/ AlCl_3 , mol	T, °C; τ, ч	Конверсия	Выход R_fCOCl	Выход R_fCCl_3
$(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{O}$	0,044:0,06	175°C, 16 ч,	70%	30%	30%
$(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{O}$	То же	150°C, 13 ч	45%	No recovered	8%
$(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_2\text{O}$	0,168:0,263	230°C, 15 ч	-	43	-
$(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_2\text{O}$	0,0382:0,06	185°C, 14 ч	77	31	63

При аналогичной обработке 5-и 6-и членных циклических перфторированных эфиров образуются хлорангидриды ω,ω,ω-трихлорперфторкарбоновых кислот (Табл. 5) [49].

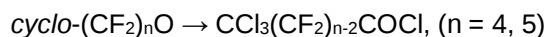
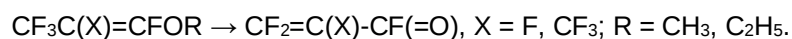


Таблица 5. Результаты взаимодействия циклических перфторированных эфиров с AlCl_3 .

Эфир	Соотношение Эфир/ AlCl_3 , mol	T, °C; τ, ч	Конверсия	$\text{CCl}_3(\text{CF}_2)_{n-2}\text{COCl}$	$\text{CCl}_3(\text{CF}_2)_{n-2}\text{CO}_2\text{H}$
$\text{cyclo}-(\text{C}_4\text{F}_8)_2\text{O}$	0.10:0,10	170°C, 13 ч,	57%	55%	81
$\text{cyclo}-(\text{C}_5\text{F}_{10})_2\text{O}$	0,075:0,10	180°C, 13 ч	70%	54	-

В некоторых случаях образование перфторацилфторидов имеет место при расщеплении простой эфирной связи под действием и других кислот Льюиса. В работе И.Л. Кнунянца с соавт. показано, что при кипячении в течении 1-3 часов алкилперфторалкениловых эфиров в присутствии незначительных количеств SbF_5 , либо $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \times \text{BF}_3$, образуются фторангидриды перфторакриловой и перфторметакриловой кислот с выходом 39-68% [50].



Литература

1. Vershilov S.V., Kornilov V.V., Tsyruhnikova A.S., Lebedev N.V., Methods for obtaining fluorine-containing carboxylic acids. Communication 1, Fluorine notes, **2025**, Iss. 2(159), 1-2. http://en.notes.fluorine1.ru/public/2025/2_2025/article_1.html, DOI: 10.17677/fn20714807.2025.02.01.
2. Henne A.L., Alderson T., Newman M.S. Preparation of Polyfluorinated Acids. JACS, **1945**, v. 67, p. 918-919.
3. Henne A.L., Zimmerschied W.J. JACS, **1947**, v. 69, p.281-283. Fluorinated Acids.
4. Henne A.L., Trott P. JACS, **1947**, v. 69, n. 7, p. 1819-1820. Improved Preparation of Trifluoroacetic Acid.
5. McBee E.T., Wiseman P.A., Bachman G.B. Perfluoro Dibasic Acids and Derivatives. Ind. Eng. Chem., **1947**, v. 39, p. 415.
6. Henne A.L. US pat., 2438484 (**1948**). Fluorinated Dibasic Acids and Method of Preparing Same.
7. Henne A.L., Richter S.B. JACS, **1952**, v. 74, n. 21, p. 5420-5423. Perfluorinated Cyclic Ethers.
8. M.W.Buxton, D.W.Ingram, F.Smith, M.Stacey, J.Tatlow. Organic Fluorides. Part XIII. The High-temperature Dimerisation of Chlorotrifluoroethylene. J. Chem. Soc., **1952**, p. 3830-3834.
9. И.Л.Кнунянц, Ли Джи-Юань, В.В.Шокина. α,ω -Перфтордиолефины и некоторые их превращения. Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, № 8, с. 1462-1468.
10. Nguyen T., Rubinstein M., Wakselman C., A Convenient Method for the Preparation of Perfluorodicarboxylic Acids. Synthetic Communications, **1983**, 13(1), pp. 81-86, <https://doi.org/10.1080/00397918308061962>.
11. A.Battais, B.Boutevin, Y.Pietrasanta, P. Sierra. Synthese d'acides perfluores de hauts poids moleculaires. J.Fluor.Chem., **1981/82**, n. 19, p. 35-42.
12. R.N.Haszeldine. Fluoroolefins. Part IV. Synthesis of Polyfluoroalkanes containing Functional Groups from Chlorotrifluoroethylene, and the Short-chain Polymerisation of Olefins. J. Chem. Soc., **1955**, p. 4291-4302.

13. R.N.Haszeldine, J.E.Osborne. Fluoro-olefins. Part III. Some Rearrangement Reaction of Polyhalogeno-olefins, and Routes to Butadienes. J. Chem. Soc., **1955**, p. 3880-3888.
14. M.S.Raasch, R.E.Miegel, J.E.Castle. Mono- and Difluorobutenedioic Acids. J. Am. Chem. Soc., **1959**, v. 81, n. 6, p. 2678-2680.
15. R.N.Haszeldine, J.E.Osborn. Addition of Free Radicals to Unsaturated Systems. Part XXII. Free-radical and Electrophilic Attack on Fluoro-olefins. J. Chem. Soc., **1956**, p. 61-71.
16. R.N.Haszeldine. Fluoro-olefins. Part V. Fluoro-dienes and -trienes and Perfluoromalonic Acid. J. Chem. Soc., **1955**, p. 4302-4305, <https://doi.org/10.1039/JR9550004302>.
17. Ch.S.Rondestedt, Jr. Methyl-Terminated Perfluoroalkyl Iodides and Related Compounds, J. Org. Chem., **1977**, v. 42, № 11, pp. 1985-1890.
18. G.G.Furin, Perfluorinated Carboxylic Acids. Synthesis and Application, Fluorine Notes, **2004**, Iss. 3(34), 1-2, (http://en.notes.fluorine1.ru/contents/history/2004/3_2004/retro/index.html).
19. У.Утебаев, Е.Г.Абдуганиев, Е.М.Рохлин, И.Л.Кнунянц. Синтез и некоторые превращения пентафторацетона. Изв. АН СССР, сер. хим., **1974**, № 2, с. 387-392.
20. C.Guizard, H.Cheradame, Y.Brunel, C.G.Beguin. Ozidative Cleavage of Partially or Perfluorinated Olefins by Ruthenium Tetroxide. J. Fluor. Chem., **1979**, v. 13, n. 2, p. 175-177.
21. П.М.Чекмарев, Н.В.Макеева, В.Л.Максимов, Л.А.Попова, Н.А.Дрейман. Изучение реакции окисления и гидролиза метилперфтор-5-окса-гептеноата. Ж. Орг. Хим., **1989**, т. 25, в. 10, с. 2080-2083.
22. W.Dmowski, H.Plenkiewicz, K.Piasecka-Maciejewska. Synthetic utility of 3-(perfluoro-1,1-dimethylbutyl)-1-propene. Part III. Synthesis and properties of (perfluoro-1,1-dimethyl-butyl) acetic and propionic acid and their salts. J.Fluor. Chem., **1990**, v. 48, p. 77-84.
23. Werner K. von, Halsbach A.P. Process for the preparation of perfluorocarboxylic acids. US pat. 4,751,027, 14 Jun. **1988**.
24. US pat. 2409274, **1946**, Polyfluoro organic ethers and their preparation.
25. Park J.D., Vail D.K., Lea K.R., Lacher J.R., Polyfluoro Alkyl Ethers and Their Preparation. J. Am. Chem. Soc., **1948**, v. 70, p. 1550-1552.
26. Park J.D., Sharrah M.L., Breen W.H., Lacher J.R., The Action of Alkanols on Tetrafluoroethylene. J. Am. Chem. Soc., **1951**, v. 73, p. 1329-1330.
27. J.A.Young, P.Tarrant. The Preparation of Some Derivatives of Chlorofluoroacetic Acid. J. Am. Chem. Soc., **1949**, v. 71, p. 2432-2433, <https://doi.org/10.1021/ja01175a055>.
28. J.A.Young, P.Tarrant. A New Method of Preparation of Esters of Difluoroacetic Acid. J. Am. Chem. Soc., **1950**, v. 72, p. 1860-1861.

29. J.D.Park, W.M.Sweeney, S.L.Hopwood, JR, J.R.Lacher. The Preparation and Properties of Some Fluorochloropropyl Alkyl Ethers. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, v. 78, № 4, p. 1685-1686.
30. И.Л.Кнунянц, А.И.Щекотихин, А.В.Фокин. Реакции присоединения фторолефинов. Сообщение 2. Присоединение спиртов и тиолов к перфторпропилену. *Изв. АН СССР, отд. хим. наук*, **1953**, № 2, с. 282-289.
31. И.Л. Кнунянц, Л.С.Герман, Б.Л.Дяткин. Реакции фторолефинов. Сообщение 6. Взаимодействие перфторизобутилена и перфторпропилена с нуклеофильными реагентами. *Изв. АН СССР, отд. хим. наук.*, **1956**, № 11, pp. 1353-1360.
32. М. Д. Баграмова, Ю. А. Чебурков, Б. Л. Дяткин, И. В. Петровский, И. Л. Кнунянц. Взаимодействие перфторпропилена с метанолом при атмосферном давлении. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, № 3, pp. 611-614.
33. Синтезы фторорганических соединений, Часть 1, под ред. Игумнова С.М., Игумновой Э.В., Изд. 2-е, М., ЗАО НПО "ПиМ-Инвест", **2010**, 201 с, ISBN 978-85513-193-0.
34. Синтезы фторорганических соединений. Под ред. акад. И.Л. Кнунянца и проф. Г.Г. Якобзона. Изд. 1-е, М.: Химия, **1973**. 312 с.
35. N.Isikawa, A.Takaoka, M.Kamal Ibrahim. Preparation of 2-fluoromalonic esters and related compounds from fluoropropene. *J.Fluor.Chem.*, **1984**, v. 25, n. 2, p. 203-212.
36. Th.Nguen, C.Wakselman. Transformation de l'hexafluoropropene en alcohol trifluoroallylique, precurseur des α -fluoroacrylates. *J. Fluor. Chem.*, **1995**, v. 74, p. 273-277.
37. R.A.Shepard, H.Lessof, J.D.Domijan, D.B.Hilton, T.F.Finnegan. Ethers Derived from Fluoroolefins. *J.Org.Chem.*, **1958**, v. 23, n. 12, p. 2011-2012.
38. В.А.Губанов, А.В.Туманова, И.М.Долгопольский. Взаимодействие перфторпропилена с 1,1-дигидроперфторалкиловыми спиртами, *Ж. общ. хим.*, **1965**, т. 35 вып. 2, pp. 398-400.
39. Фокин А.В., Комаров В.А., Коломиец А.Ф., Рапкин А.И., Вереникин О.В., Потарина Т.М., Реакции полифторированных спиртов с фторолефинами. *Изв АН СССР, сер. хим.*, **1977**, № 9, pp. 2141-2146.
40. Isikawa Nobuo, Takaoka Akio, Ibrahim M.Kamal, Preparation of 2-fluoromalonic esters and related compounds from fluoropropene, *J. Fluor. Chem.*, **1984**, Vol. 25, Iss. 2, p. 203-212, [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)80949-5](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)80949-5).
41. England D.C., Solomon L., Krespan C.G.. Fluoroketenes. VII. Synthesis and Reactivity of Trifluoromethylfluoroketene, Perfluoroacryloyl Fluoride, Perfluoromethacryloyl Fluoride, Methyl Perfluoroacrylate and Methyl Perfluoromethacrylate, *J. Fluor. Chem.*, **1973**, Vol.3, Iss.1, pp. 63-89, [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)82862-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)82862-6).

42. Ilyin A.A., Bahmutov U.L., Ilyin A.N., Ivanova L.M., Furin G.G., Tolstikova T.G., The use of tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene in the synthesis of partly fluorinated alcohols and dialkyl ethers. *Fluorine Notes*, **2003**, Iss. 5(30), 3-4. http://notes.fluorine1.ru/contents/history/2003/5_2003/letters/index.html.
43. Кнунянц И.Л., Кочарян С.Т., Чебурков Ю.А., Баграмова М.Д., Рохлин Е.М.. Обратимое дегидрофторирование 2-моногидроперфторизобутана и эфиров альфа-гидрогексафторизомасляной кислоты. *ДАН СССР, сер. хим.*, **1965**, т. 165, № 4, pp. 827-830.
44. Ishikawa N., Iokozawa T., Convenient Preparation of Dimethyl (Trifluoromethyl)-malonate and Related Compounds. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1983**, v. 56, № 3, pp. 724-726.
45. Koshar R.J., Simmons T.C., Hoffman F.W., The Addition of Alcohols to Octafluoroisobutene. *JACS*, **1957**, т. 79, № 7, pp. 1741-1744.
46. EP0694523, Preparation of difluoroacetic acid fluoride and difluoroacetic acid esters, **1996**.
47. Patent US4357282, **1982**, Preparation of fluorocarbonyl compounds.
48. Tiers G.V.D. The Chemistry of Perfluoro Ethers. II. Ether Cleavage with Simultaneous Replacement of α -Fluorine by Chlorine. *JACS*, **1955**, v. 77, n. 24, p. 6703-6704.
49. Tiers G.V.D., The Chemistry of Perfluoro Ethers. III. Synthesis of omega-Trichlormethylperfluoroacyl Chlorides by Cleavage of Cyclic Perfluoro Ethers. *JACS*, **1955**, т. 77, № 24, pp. 6704-6706.
50. Knunyants I.L., Abdugaliyev Yo.G., Rokhlin E.M., Okulevich P.O., Karpunina N.I., Electrophilic elimination of alkyl flourides from alkyl flouroalkenyl ethers: A new way of synthesizing perfluoromethacrylic acid derivatives, *Tetrahedron*, **1973**, vol. 29, Issue 4, pp. 595-601, [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(73\)85001-X](https://doi.org/10.1016/0040-4020(73)85001-X).