

Синтезы фторорганических соединений

мономеры
и промежуточные
продукты

Под редакцией академика

И. Л. КНУНЯНЦА

и профессора

Г. Г. ЯКОБСОНА

МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1977



Синтезы фторорганических соединений (мономеров и промежуточные продукты). Под ред. акад. И. Т. Кузнецова и проф. Г. Г. Яковсона. М., «Химия», 1977.

Книга является продолжением вышедшего в 1973 г. руководства «Синтезы фторорганических соединений». В ней приведены подробные описания наиболее простых и надежных методов синтеза около 300 фторорганических соединений. Особое внимание уделено синтезу потенциально фторосодержащих мономеров и продуктов для их получения, исходных соединений для получения физиологически активных соединений. В книгу включены описания синтезов на основе фторосодержащих карбинолов и изопр карбония. Описание методики синтеза каждого соединения предшествует перечислению других способов получения этого вещества.

Книга рассчитана на широкий круг химиков-органиков, специалистов в области высокомолекулярных соединений, инженерно-технических работников промышленности органического синтеза; она может представлять интерес для преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов химических вузов.

304 с., список литературы 489 ссылок.

Авторы: ВОРОНОВ А. Н., РОНДАРЕВ Д. С., РЯЗАНОВА Р. М., СОКОЛОВ С. В., СТЕРЛИН С. Р., ФИЛКОВ Ю. А., ФОКИН А. В., ФУРИН Г. Г., ЯГУПОВСКИЙ Л. М., ЯКОВСОН Г. Г.

20504-116
С-050(01)-77 116-77

© Издательство «Химия», 1977.

Содержание

Предисловие 4

Соединения алифатического ряда 6

Соединения ароматического ряда, содержащие атомы фтора в ядре 137

Соединения ароматического ряда, содержащие атомы фтора в боковой цепи 226

Литература 283

Указатель соединений, методики синтеза которых приведены в книге 296

Формульный указатель 302

выходы и константы продуктов, полученных аналогичным образом. Константы веществ приводятся в том виде, в каком они даны в цитируемых работах.

Поскольку для полифторорганических соединений общепринятая номенклатура ИЮПАК или жеменная номенклатура последовательно не применяются, в книге используются наиболее общепринятые названия соединений. Как правило, приводится номенклатура соединений, используемая в цитируемых работах.

Подлежащая часть методики была проверена в лабораториях И. Л. Кнулянца, С. В. Соколова, А. П. Фигина, Л. М. Ягупольского, Г. Г. Яковсона.

Описание методов получения алифатических соединений подготовили к печати академики А. В. Фокки, докт. хим. наук проф. С. В. Соколов, канд. хим. наук А. Н. Воронков, канд. хим. наук Р. М. Рязанова, канд. хим. наук С. Р. Сторил и Д. С. Рондари; методы синтеза фторароматических соединений — докт. хим. наук проф. Г. Г. Яковсон, канд. хим. наук Г. Г. Фурин и ароматических соединений с фторсодержащими заместителями — докт. хим. наук проф. Л. М. Ягупольский и канд. хим. наук Ю. А. Физалков.

И. Л. КНУЛЯНЦ
Г. Г. ЯКОВСОН

Химия органических соединений фтора развивается исключительно бурными темпами, и вещества этого класса находят все большее применение в самых различных областях техники, а также для решения проблем теоретической химии.

В 1973 г. вышла книга «Синтезы фторорганических соединений», в которой были описаны подробные методики синтеза более двухсот веществ. В настоящей книге приведены описания проверенных методик синтеза более трехсот фторорганических соединений. Особое внимание уделено бифункциональным производным, содержащим как одинаковые, так и различные функциональные группы, и новым непредельным соединениям. Все эти вещества могут представлять интерес и как мономеры для получения полимерных материалов различного назначения. Широко представлены методики получения фторнитросоединений, соединений, содержащих фтораиминные группировки, а также соединений, которые могут служить исходными веществами для дальнейших синтезов.

Книга содержит три раздела: алифатические соединения, ароматические соединения, содержащие атомы фтора в ядре, и ароматические соединения с фторсодержащими заместителями. При расположении материала внутри каждого раздела авторы исходили из двух принципов. С одной стороны, казалось целесообразным сначала помещать методики синтеза фторпроизводных углеводородов, затем соединений, содержащих также атомы других галогенов, после чего — соединений с различными функциональными группами. С другой стороны, весьма разумным казалось расположить рядом соединения, получаемые по сходным методикам. Поэтому, например, методики синтеза некоторых соединений, содержащих фенильную группу, оказалось более удобным поместить в первый раздел книги.

Описанию синтеза каждого соединения предшествуют сведения о других методах его получения. В книге не дается исчерпывающий указатель литературы по методам синтеза, а приведена лишь литература по наиболее удобным методам. В тех случаях, когда одним и тем же методом могут быть получены родственные вещества, после подробного описания синтеза одного из них указаны

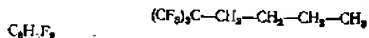
Соединения алифатического ряда

При составлении данного раздела авторы ставили целью по возможности шире осветить методы получения разнообразных классов фторалифатических соединений. В раздел включены способы синтеза фторированных алканов, олефинов, алиленов, производных фторсодержащих спиртов, эпоксисоединений, карбонильных соединений, кислот, серосодержащих и металлоорганических соединений.

При изложении материала в первую очередь учитывалась общность методов синтеза. Поэтому в этот раздел оказались целесообразным включить, например, некоторые производные ароматического ряда, полученные взаимодействием фторолефинов и фторкетенов с различными ароматическими соединениями.

Ввиду специфичности методов синтеза в отдельную группу выделены методики получения органических производных N,N-дифтораминов. В заключительной части раздела рассмотрены способы получения фторорганических соединений на основе перфторированных α -оксидов.

1,1,1-ТРИФТОР-2,2-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)ГЕКСАН



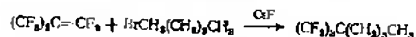
Мол. масса 276

1,1,1-Трифтор-2,2-бис(трифторметил)гексан — бесцветная летучая жидкость. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 107—109°C. n_D^{20} 1,3190 [1].

Методы получения

1,1,1-Трифтор-2,2-бис(трифторметил)гексан получают взаимодействием перфторизобутилена с бутилбромидом в присутствии CsF (выход 90%) [1].

Описание синтеза



В четырехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой, капальной воронкой, газовой трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью эфирона и сухого льда, помещают 15,2 г (0,1 моль) свежепрокаленного порошкообразного CsF, 40 мл абсолютного диглима и при интенсивном перемешивании вводят 20 г (0,1 моль) перфторизобутилена (см. примечание). Реакционную массу нагревают 2 ч при 40°C. К полученному раствору при постоянном перемешивании постепенно прибавляют 13,7 г (0,1 моль) сухого бутилбромид. Смесь перемешивают 2 ч при 50—60°C, затем подвергают ректификации. Выход 1,1,1-трифтор-2,2-бис(трифторметил)гексана 24,3 г (90%); т. кип. 107—109°C, n_D^{20} 1,3190.

Аналогично из перфторизобутилена и метилоксида получают 1,1,1-трифтор-2,2-бис(трифторметил)пропан (т. пл. 20°C, выход 86%) [1], из бензилхлорида — 1,1,1-трифтор-2,2-бис(трифторметил)-4-фенилпропан (т. кип. 159—161°C, n_D^{20} 1,3901; выход 74,5%) [1], из алкилхлоридов — 5,5,5-трифтор-4,4-бис(трифторметил)пентан-1 (т. кип. 75—76°C, выход 86%) [1].

Примечание. Перфторизобутилен чрезвычайно токсичен. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо вытяжном шкафу.

7,7-ДИФТОРНОРКАРАН



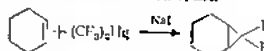
Мол. масса 132

7,7-Дифторноркаран — бесцветная подвижная жидкость, обладающая слабым запахом. Т. кип. 122°C [2, 3].

Методы получения

7,7-Дифторноркаран получают взаимодействием циклогексена с бис(трифторметил)ртутью в присутствии NaI (выход 35%) [2], с триметилтрифторметилзолотом в присутствии NaI (выход 73%) [3], с трифторбромметаном и *n*-бутилитием [4], разложением дифторхлоразетата натрия в присутствии циклогексена (выход 60—65%) [5], а также нагреванием смеси перфторизопропана и циклогексена при 160—170°C (выход 86—99%) [6].

Описание синтеза



В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капальной воронкой, помещают 7,4 г (0,09 моль) циклогексена, 9 г (0,06 моль) свежепрокаленного NaI, 12 мл абсолютного тетрагидрофурана и при перемешивании нагревают до 80—82°C в течение 1 ч прибавляют раствор 10,2 г (0,03 моль) бис(трифторметил)ртути (см. примечание) в 5 мл тетрагидрофурана, после чего перемешивание продолжают при той же температуре в течение 7 ч. Затем добавляют еще 3 г

(0,02 моль) NaI и перемешивают при 80—82°C до полного исчезновения сигнала бис(трифторметил)ртути в спектре ЯМР РФ (—4—5 ч). По окончании реакции всю летучую часть реакционной смеси отгоняют в вакууме в ловушку, охлаждаемую смесью ацетона и сухого льда, содержащее долушки перегоняют на ректификационной колонке. Выход 7,7-дифторпикарана 2,8 г (35%); т. кип. 122°C.

Аналогично из изопропилацетата получают 1,1-дифтор-2-ацетокси-2-метилпропанол (т. кип. 124°C; выход 38%) [2].

Примечание. О получении бис(трифторметил)ртути и правилах работы с ней см. с. 72.

1,3,3,3-ТЕТРАФТОР-1-ХЛОР-2-ТРИФТОРМЕТИЛПРОПЕН-1



Мол. масса 216,5

1,3,3,3-Тетрафтор-1-хлор-2-трифторметилпропен-1 — бесцветная легкокипящая жидкость. Ограниченно растворим в полярных органических растворителях (диметилформамиде, диглиме, тетрагидрофуране, ацетонитриле). Нерастворим в воде. Т. кип. 40—42°C, n_D^{20} 1,3005 [7].

Методы получения

1,3,3,3-Тетрафтор-1-хлор-2-трифторметилпропен-1 получают взаимодействием перфторизобутилена с хлоридом фосфора в присутствии триэтилбензиламмонийхлорида (выход 34%) [7], с бензилхлоридом в присутствии пиридина (выход 49%) [7], а также с бензиловым хлористым алюминием (выход 16%) [7].

Описание синтеза



В качающийся автоклав из нержавеющей стали емкостью 200 мл помещают 35 мл бензилхлорида и 1,5 мл абсолютного пиридина. Автоклав закрывают, охлаждают жидким азотом, вакуумируют, конденсируют и него 34 г (0,17 моль) перфторизобутилена (примечание 1) и нагревают при 160—170°C в течение 25 ч. Затем автоклав открывают, реакционную массу переносят в прибор для перегонки и перегоняют. Выход 1,3,3,3-тетрафтор-1-хлор-2-трифторметилпропена-1 18,0 г (45%); т. кип. 40—42°C, n_D^{20} 1,3005 (примечание 2).

Наряду с 1,3,3,3-тетрафтор-1-хлор-2-трифторметилпропеном-1 образуется 8,7 г (21%) 3,3,3-трифтор-1,1-дихлор-2-трифторметилпропена-1; т. кип. 71—74°C (примечание 2).

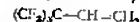
Аналогично из перфторизобутилена и бензодибромидом в присутствии пиридина (автоклав, 170—180°C, 18 ч) получают 1,3,3,3-тетрафтор-1-бром-2-трифторметилпропен-1 (т. кип. 56—58°C, n_D^{20} 1,3260 [7]) (примечание 2).

Примечания

1. Перфторизобутилен чрезвычайно токсичен. Все работы с этим веществом следует проводить в хорошо действующей вытяжной шкафу.

2. 1,3,3,3-Тетрафтор-1-хлор-2-трифторметилпропен-1, 3,3,3-трифтор-1,1-дихлор-2-трифторметилпропен-1 и 1,3,3,3-тетрафтор-1-бром-2-трифторметилпропен-1 высокотоксичны. При работе с этими веществами необходимо соблюдать такие же меры предосторожности, как и при работе с перфторизобутиленом.

4,4,4-ТРИФТОР-3,3-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)БУТЕН-1 (ПЕРФТОР-ТРЕТ-БУТИЛ)ЭТИЛЕН



Мол. масса 246

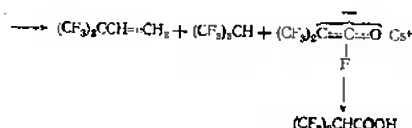
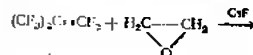
(Перфтор-трет-бутил)этилен — бесцветная летучая жидкость, растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 53—54°C [8, 9].

Методы получения

(Перфтор-трет-бутил)этилен получают дегидрохлорированием 1,1,1-трифтор-1-нод-2,2-бис(трифторметил)бутана (выход 70%) [9], дегидробромированием 1,1,1-трифтор-4-бром-2,2-бис(трифторметил)бутана (выход 60%) [8], пиролизическим разложением β -(перфтор-трет-бутил)этилкетата (выход 75%) [8], а также взаимодействием перфторизобутилена с окисью этилена в присутствии CsF (выход 77%).

Описание синтеза

1. Взаимодействие перфторизобутилена с окисью этилена в присутствии CsF*



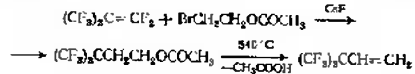
В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, газовой трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, помещают 9 г (0,06 моль) свежепрокаленного порошкообразного CsF, 50 мл абсолютного диглима и при перемешивании постепенно вводят 30 г (0,15 моль) перфторизобутилена (примечание 1). После введения газа газовой трубкой

* Методика предложена Ю. А. Чебурченко, К. Н. Мисуровым, Л. Л. Горвицем и И. Л. Кузнецовым.

трубку заменяют капельной воронкой и к реакционной смеси при интенсивном перемешивании по каплям прибавляют раствор 2,2 г (0,05 моль) окиси этилена в 10 мл диглима (примечание 2). Реакционную смесь оставляют как кошь и на следующий день нагревают с течением 3 ч при 40–50°C. Затем обратный холодильник заменяют на нисходящий холодильник Либиха и при нагревании до 40–50°C в вакууме (10 мм рт. ст.) в ловушку, охлаждаемую смесью ацетона и сухого льда, отгоняют легкокипящую фракцию, представляющую собой (по данным ГЖХ) смесь моногидроперфторизобутана (44%) и (перфтор-трет-бутил)этилена (56%). После перегонки смеси на ректификационной колонке получают 9,5 г (77%) (перфтор-трет-бутил)этилена; т. кип. 55–54°C.

Реакционную смесь, оставшуюся после отгонки легкокипящей фракции, промывают разбавленной HCl, выпаривают масло отделяют и перегоняют на концентрированной H₂SO₄. Выход α-гидроперфторизомаэстной кислоты 7 г (70%); т. кип. 126–134°C.

11. Пиролитическое разложение β-(перфтор-трет-бутил)этилацетата [8]



β-(Перфтор-трет-бутил)этилацетат. К смеси 200 г (1 моль) перфторизобутилена (примечание 1), 152 г (1 моль) CsF и 300 мл сухого диглима прибавляют 94 г (0,56 моль) 2-бромэтилацетата; при этом температура смеси повышается до 65°C. Смесь перемешивают 2 ч, затем реакционную массу выливают в воду, отделившееся масло растворяют в эфире, промывают водой и высушивают над MgSO₄. Эфир отгоняют, остаток перегоняют. Выход β-(перфтор-трет-бутил)этилацетата 124 г (72%); т. кип. 140–142°C, n_D²⁰ 1,3630.

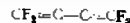
(Перфтор-трет-бутил)этилен. Через нагретую до 540°C кварцевую трубку с внутренним диаметром 15 мм и длиной 650 мм, напыленную фарфоровой крошкой (свободный объем около 60 см³), в течение 40 мин в слабом токе азота (0,1 см³/с) пропускают 30,5 г β-(перфтор-трет-бутил)этилацетата. Пиролизат (30,0 г) промывают водой, сушат над MgSO₄ и перегоняют. Получают 18,0 г фракции с т. кип. 50–60°C. Повторной перегонкой выделяют чистый (перфтор-трет-бутил)этилен; т. кип. 55–58°C, n_D²⁰ 1,2940. Остаток в кубе представляет собой исходный ацетат. Конверсия 78,5%; выход (перфтор-трет-бутил)этилена 14,2 г (73,2%).

Примечания

1. Перфторизобутилен чрезвычайно токсичен. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.

2. Окись этилена токсична. Работать с ней можно только в вытяжном шкафу.

ПЕРФТОР(2,3-ДИМЕТИЛБУТАДИЕН-1,3) [2,3-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)ПЕРФТОРБУТАДИЕН-1,3]



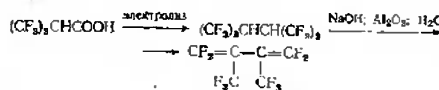
Мол. масса 262

Перфтор(2,3-диметилбутадиен-1,3) — бесцветная летучая жидкость, т. пл. –90°C [10], т. кип. 49–51°C, n_D²⁰ 1,2887, d₄²⁰ 1,56 [11].

Методы получения

Перфтор(2,3-диметилбутадиен-1,3) получают пиролизом перфторпропенилсеребра (выход 56%), образующегося при взаимодействии фторида серебра с тетрафторалленом [12], совместным пиролизом перфторбутил-2 и трифторметилдифторфосфина (выход 8%) [10], а также дегидрофторированием 2,8-дигидроперфтор(2,3-диметилбутана) (выход 39%) [11]. Предлагаемая методика является видоизменением метода [11].

Описание синтеза

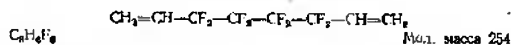


2,3-Дигидроперфтор(2,3-диметилбутан) [11]. Раствор 40 г (0,2 моль) α-гидроперфторизомаэстной кислоты и 1 г ее калиевой соли в 90 мл воды подвергают электролизу в электролизере с двумя платиновыми анодами и платиновым катодом, расположенным между ними. Электролиз проводят при силе тока 6 А, постепенно повышая напряжение от 9 до 30 В. Газообразные продукты реакции конденсируют в ловушке, охлаждаемой смесью ацетона и сухого льда. По окончании электролиза (продолжительность процесса около 4 ч) содержимое ловушки объединяют с органическим слоем, образовавшимся на дне электролизера, и подвергают ректификации. Выход 2,3-дигидроперфтор(2,3-диметилбутана) 20,8 г (67%); т. кип. 61–63°C, n_D²⁰ 1,2740, d₄²⁰ 1,665.

Перфтор(2,3-диметилбутадиен-1,3) [11]. В трехгорлую колбу емкостью 2 л, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, который соединен с ловушкой, охлаждаемой смесью ацетона и сухого льда, помещают 604 г (2 моль) 2,3-дигидроперфтор(2,3-диметилбутана) и при перемешивании постепенно прибавляют суспензию, приготовленную из 330 г (8,25 моль) NaOH, 51 г (0,5 моль) Al₂O₃ и 600 мл воды. После окончания экзотермической реакции реакционную массу перемешивают еще 48 ч и перегоняют, собирая продукты реакции в приемник, охлаждаемый сухим льдом.

Полученную смесь (около 150 г), состоящую, по данным ГЖХ, из перфтор(2,3-диметилабутилена-1,3) (60%) и 3-гидроперфтор(2,3-диметилабутена-1) (40%), вновь обрабатывают по описанной выше методике 165 г NaOH, 25,5 г Al_2O_3 и 300 мл воды. Через 48 ч аналогичным образом выделяют 220—340 г смеси продуктов, которые снова в течение 48 ч перемешивают со смесью NaOH, Al_2O_3 и воды (приведенного выше состава) и перегоняют. Выход перфтор(2,3-диметилабутилена-1,3) 180—210 г (35—40%); т. кип. 49—51°C.

1,4-ДИВИНИЛПЕРФТОРБУТАН

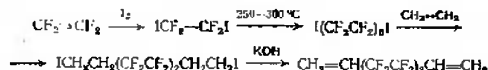


1,4-Дивинилперфторбутан — бесцветная жидкость. Т. кип. 123°C, n_D^{20} 1,3356, d_4^{20} 1,361 [13].

Методы получения

1,4-Дивинилперфторбутан получают действием спиртового раствора щелочи на 3,3,4,4,5,5,6,6-октафтор-1,8-динодоктан (выход 48%) [13].

Описание синтеза



Тетрафтор-1,2-динодтан [13, 14]. В стальной автоклав емкостью 250 мл помещают 127 г (0,5 моль) нод. Автоклав закрывают, продувают азотом, охлаждают жидким азотом, вакуумируют, конденсируют и в него 50 г (0,5 моль) тетрафторэтилена и нагревают в течение 5—6 ч при 160°C. Полученный продукт промывают раствором $Na_2S_2O_5$ водой, сушат над $MgSO_4$ и перегоняют. Получают 147,7 г (83%) тетрафтор-1,2-динодтана: т. кип. 63°C, n_D^{20} 1,4680, d_4^{20} 2,7064.

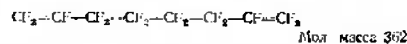
Октафтор-1,4-динодбутан [13]. В стальной автоклав емкостью 200 мл помещают 250 г (0,7 моль) тетрафтор-1,2-динодэтана, продувают азотом, закрывают автоклав и нагревают в течение 7—8 ч при 250—300°C. Полученный продукт промывают раствором $Na_2S_2O_5$ водой, сушат над $MgSO_4$ и перегоняют. Выход октафтор-1,4-динодбутана 50 г (35%); т. кип. 80°C при 82 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4300, d_4^{20} 2,4870.

3,3,4,4,5,5,6,6-Октафтор-1,8-динодоктан [13]. В стальной автоклав емкостью 100 мл помещают 57 г (0,125 моль) октафтор-1,4-динодэтана. Автоклав охлаждают жидким азотом, вакуумируют, конденсируют в него 9 г (0,4 моль) этилена и нагревают при встряхивании в течение 3—6 ч при 200—240°C. Полученный про-

дукт перекристаллизовывают из гептана. Выход 49 г (77%); т. кл. 93°C.

1,4-Дивинилперфторбутан [13]. К раствору 51 г (0,1 моль) 3,3,4,4,5,5,6,6-октафтор-1,8-динодоктана в 50 мл этила при перемешивании в течение 1 ч прибавляют 123 мл 10%-ного спиртового раствора KOH. Реакционную смесь кипятят 2 ч, затем разбавляют водой до 500 мл и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают раствором $CaCl_2$ водой, сушат над $MgSO_4$ и перегоняют. Выход 1,4-дивинилперфторбутана 12 г (48%); т. кип. 123°C, n_D^{20} 1,3356, d_4^{20} 1,361.

ПЕРФТОРОКТАДИЕН-1,7

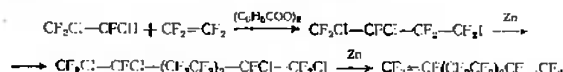


Перфтороктадиен-1,7 — бесцветная жидкость. Т. кип. 106°C, n_D^{20} 1,3020, d_4^{20} 1,695 [15].

Методы получения

Перфтороктадиен-1,7 получают хлорированием тетрадекафтор-1,2,7,8-тетрахлороктана цинком в уксусной кислоте (выход 72%) [15].

Описание синтеза



Гептафтор-1,2-дихлор-4-нодбутан. В стальной качающийся автоклав емкостью 250 мл помещают 200 г (0,72 моль) трифтор-1,2-дихлорнодэтана [16, с. 9] и 2 г свежеспрессованной перекиси бензоила. Автоклав продувают азотом, охлаждают жидким азотом, вакуумируют, конденсируют в него 14 г (0,7 моль) тетрафторэтилена и нагревают в течение 4 ч при 130°C. Продукты реакции перегоняют на колонке, собирая фракцию с т. кип. 62—70°C при 60—70 мм рт. ст. Пятифторный перегонкой получают 72 г гептафтор-1,2-дихлор-4-нодбутана (57% в расчете на вступающий в реакцию трифтор-1,2-дихлорнодэтан); т. кип. 66°C при 67 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4046, d_4^{20} 2,135.

Тетрадекафтор-1,2,7,8-тетрахлороктан. К смеси 10 г (0,15 моль) гранулированного цинка, 31 г (0,3 моль) уксусного ангидрида и 50 мл метилхлорида при перемешивании прибавляют 56,9 г (0,15 моль) гептафтор-1,2-дихлор-4-нодбутана с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси была около 40°C. По окончании прибавления перемешивают при 40°C еще 6 ч, затем реакционную массу охлаждают, прибавляют 100 мл воды, жидкий слой отделяют, промывают водой, сушат над $MgSO_4$ и перегоняют. Вы-

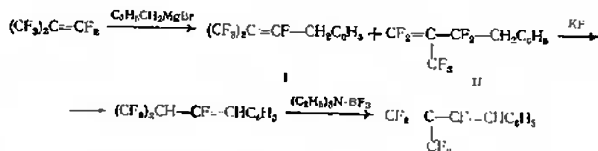
Перфтороктадецен-1,7. К смеси 180 мл уксусной кислоты, 60 мл уксусного ангидрида и 40 г (0,6 моль) гранулированного цинка при 118°С и перемешивании постепенно добавляють 50,4 г (0,1 моль) тетракакто-1,2,7,8-тетрафтороктана и кипятят в течение 12 ч. при этом температура кипения массы постепенно повышается. Когда температура кипения достигает 103–107°С, смесь подвигают перемешиванием, дистиллят промывают водой, раствором NaHCO_3 , моют водой, сушат над MgSO_4 и перегоняют. Выход перфтороктадецена 26,2 г (72,5%); т. кип. 106°С; n_D^{20} 1,3020; d_4^{20} 1,669.

$$\text{CF}_2=\text{C}-\text{CF}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$$


Мол. масса 252

Методы получения

Описание синтеза*



* Методика предложена Л. А. Розовым, Ю. В. Зейнмагом, Ю. А. Чебур-
ковым и Н. Т. Кувшинским.

Примечание. Перфторизобутилен чрезвычайно токсичен. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.

ПЕРФТОРБУТИН-2



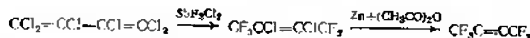
Мол. масса 162

Перфторбутин-2 — бесцветный газ, Т. кип. —24,5 °С [20].

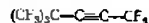
Методы получения

Перфторбутин-2- получают дехлорированием гексафтор-2,3-дихлорбутена-2 цинковой пылью в этаноле (выход 60%) (примечание 1) [20] или в уксусном ангидриде (выход 63%) [21].

Описание скитеза



Гексафтор-2,3-дихлорбутен-2 [22]. В стальной автоклав емкостью 2 л помещают 1225 г (6,8 моль) SbF_5 ; автоклав закрывают крышкой, снабженной манометром (до 20 кг/см²) и вентиля с иглообразным клапаном, помещают в печь, установленную на ме-



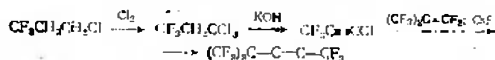
Мол. масса 312

Перфтор(4,4-диметилпентин-2) — бесцветная кристаллическая летучая жидкость. Растворим во фреонах, плохо растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. -47 — $-49^\circ C$ [23].

Методы получения

Перфтор(4,4-диметилпентин-2) получают взаимодействием перфторизобутилена с трифтор-1-хлорпропаном в присутствии фтористого цезия (выход 90%) [23].

Описание синтеза



1,1,1-Трифтор-3,3,3-трихлорпропан*. В кварцевую колбу, снабженную газовой трубкой и обратным холодильником, охлажденным смесью льда и снега, помещают промышленный 1,1,1-трифтор-3-хлорпропан, 0,1% $FeCl_3$ и при облучении барботируют хлор, одновременно подогревая колбу на пламени горелки до кипения 1,1,1-трифтор-3-хлорпропана. В дальнейшем выделяющегося тепла реакции хватает для поддержания кипения. Процесс ведут с той скоростью, какую позволяют мощность холодильника. При достижении плотности реакционной массы 1,55—1,56 (примечание 1) хлорпропане прекращают и смесь перегоняют. Получают 1,1,1-трифтор-3,3,3-трихлорпропан; т. кип. 95 — $96^\circ C$, d_4^{20} 1,3910.

Трифтор-1-хлорпропан*. 70 — 80 г 1,1,1-трифтор-3,3,3-трихлорпропана пропускают в толк сухого азота через распыл 120 г 85%-ного KOH при 240 — $250^\circ C$ в течение 2 ч (примечание 2). Продукты реакции собирают в две последовательно соединенные ловушки, охлаждаемые соответственно до 0 и $-78^\circ C$. После окончания пропускания расплав продувают азотом в течение 5 мин. После этого первую ловушку нагревают до $40^\circ C$, переконденсируя продукт во вторую ловушку. Затем конденсат из второй ловушки испаряют через слой P_2O_5 на асбесте или стеклянный вате в куб ректификационной колонки Подбелняк и перегоняют. Выход трифтор-1-хлорпропана 30 — 35 г (85%); т. кип. 2 — $3^\circ C$.

Остаток в кубе и конденсат из первой ловушки, отделенный от воды, обезвешивают, сушат над $CaCl_2$ и перегоняют. Получают

* Методика предложена А. И. Шекотихиным и О. К. Демисовым.

ханической качалке, и с помощью гибкой медной трубки соединяют с баллоном хлора. При нагревании автоклава до $135^\circ C$ и постоянном встряхивании вводят хлор до увеличения массы на 480 г (6,8 моль). Затем трубку, подводящую хлор, отсоединяют, избыточный хлор выпускают через вентиль, автоклав вскрывают и помещают в него еще 305 г (1,7 моль) SbF_5 и 1044 г (4 моль) перхлорбутандиева. Автоклав закрывают, нагревают в течение 30 мин на кипящей водяной бане, шланг помещают в печь и при постоянном встряхивании нагревают еще 2 ч при $155^\circ C$, причем давление в автоклаве увеличивается примерно до 6 кгс/см².

Автоклав охлаждают, вскрывают, крышку заменяют крышечкой, которая состоит из стальной трубки длиной $0,5$ м (дефлегматор), соединенной с находящимся водяным холодильником из стали или меди, к которому последовательно присоединены две колбы Бульзена емкостью 2 л, наполненные загодом водой (примечание 2); в ловушку, охлаждаемую смесью ацетона и сухого льда. При нагревании автоклава на голом огне до $200^\circ C$ все органические продукты отгоняются практически полностью.

Органический слой из обеих колб для отгонки выливают и соединяют, продукт сливают вместе и отгоняют с водяным паром; выключенный продукт высушивают над $CaCl_2$ и перегоняют на ректификационной колонке. Выход гексафтор-2,3-дихлорбутена-2 680 г (73%); т. кип. 66 — $68^\circ C$ при 750 мм рт. ст. (примечание 3).

Перфторбутин-2 [21]. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и эффективным обратным холодильником, который соединен с ловушкой, охлажденной смесью ацетона и сухого льда, помещают 80 мл уксусного ангидрида и 60 г (0,9 моль) цинковой пыли. При интенсивном перемешивании колбу нагревают до кипения уксусного ангидрида. По достижении интенсивного кипения к реакционной массе в течение 4 ч до каплям добавляют раствор 84 г (0,36 моль) гексафтор-2,3-дихлорбутена-2 в 50 мл уксусного ангидрида, собирая отходящий газ в ловушку. Затем добавляют 30 г (0,15 моль) цинковой пыли и кипятят с обратным холодильником при перемешивании еще в течение 3 ч. Содержимое ловушки перегоняют на ректификационной колонке с головной низкотемпературной конденсацией. Выход гексафторбутина 2 34 г (63%); т. кип. $-24,5^\circ C$.

Примечания

1. Деклорирование гексафтор-2,3-дихлорбутена-2 и отгонка имеют привнесения образования значительных количеств продуктов восстановления.

2. Киним алмаза и трубки, соединяющей колбы, должны быть погружены в воду.

3. Гексафтор-2,3-дихлорбутен-2 может быть получен из перхлорбутандиева и SbF_5 . В колбу, снабженную дефлегматором и исходящим холодильником Либиха (вся аппаратура изготовляется из меди), помещают SbF_5 и при 60 — $65^\circ C$ по каплям добавляют перхлорбутандиев (реакция слабоэкзотермична). Отходящие органические продукты собирают под воду. Выход гексафтор-2,3-дихлорбутена-2 около 40%.

15 г 1,1,1-трифтор-3,3-дихлорпропена; т. кип. 54—55°C (примечание 3).

Перфтор(4,4-диметилпентин-2) [23]. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, газовойдой трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью льдиста и сухого льда, помещают 7,5 г (0,05 моль) свежепрокаленного порошкообразного CsF , 40 мл абсолютного диметилпентана и при перемешивании вводят 10 г (0,05 моль) перфторизобутилена (примечание 4). Смесью перемешивают в течение 20 мин, затем вводят 6 г (0,048 моль) трифтор-1-хлорпропина и перемешивают в течение 1 ч при 40°C. После этого обратный холодильник заменяют нисходящим холодильником Либиха, смесь перегоняют. Выход перфтор(4,4-диметилпентина-2) 13,3 г (90%); т. кип. 47—49°C.

Низкомолекулярные перфторизобутилен, перфторизопентен и CsF в диметилпентане, 100°C, 12 ч) получают 4,4-трифтор-3,3-бис(трифторметил)-1-фенилбутин-1; т. кип. 66—67°C при 16 мм рт. ст. [23].

Примечания

1. В реакционную массу помещают помалочку, всыпаящий при достижении нужной плотности.
2. Реакцию проводят в реакторе, изготовленном из меди или нержавеющей стали.
3. 1,1,1-Трифтор-3,3-дихлорпропен может быть получен обработкой 1,1,1-трифтор-3,3,3-трихлорпропана 30%-ным раствором KOH или NaOH в метаноле при 0—2°C; выход 90%.
4. Перфторизобутилен чрезвычайно токсичен. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.

ПЕРФТОР-ТРЕТ-БУТИЛОВЫЙ СПИРТ



$\text{C}_4\text{HF}_9\text{O}$

Молярная масса 238

Перфтор-трет-бутиловый спирт — легкокипящая бесцветная жидкость с характерным запахом. Ограниченно растворим в воде, растворим в полярных органических растворителях. Т. кип. 45°C. d_4^{20} 1,27, d_4^{25} 1,6930 [24].

Методы получения

Перфтор-трет-бутиловый спирт получают взаимодействием гексафтористого с CsF в водном диметиле (выход 25—30%) [25], действием фтористого водорода на окись перфторизобутилена в присутствии SbF_5 (выход количественный) [26], действием четырехоксида азота на гексафтор-2-нитрозо-2-трифторметилпропан [24] (выход 78%), а также окислением гексафтор-2-нитрозо-2-трифторметилпропана кислородом в присутствии четырехоксида азота (выход 78%)¹.

¹ Методом предложена С. Р. Стерлиным, Б. Л. Дятлиным и И. Л. Кнуриным.

Описание синтеза



Гексафтор-2-нитрозо-2-трифторметилпропан (нитрозоонафтор-трет-бутан) [27] (примечание 1). В четырехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, двумя газовойдой трубками и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, помещают 800 мл абсолютного диметилформамида и 80 г (1,3 моль) свежепрокаленного порошкообразного KF . В охлаждаемую до —12—15°C смесь при интенсивном перемешивании одновременно вводят 200 г (1 моль) перфторизобутилена (примечание 2) и 70 г (1,1 моль) нитризаляхлорида (примечание 3,4). После введения этого количества перфторизобутилена и нитризаляхлорида реакционной массе дают нагреться до 10—15°C и перемешивают при этой температуре в течение 10—15 мин (примечание 5). Затем колбу вновь охлаждают до —5—8°C и реакционную смесь заливают на 1,5 кг льда (примечание 6). Вышедшее сырое масло отделяют и перегоняют из концентрированной H_2SO_4 на ректификационной колонке с головкой низкотемпературной конденсации. Выход гексафтор-2-нитрозо-2-трифторметилпропана 195 г (80%); т. кип. 24°C.

Перфтор-трет-бутиловый спирт. Смесью 14,5 г (0,06 моль) гексафтор-2-нитрозо-2-трифторметилпропана и 1,5 г (0,025 моль) окисла азота помещают в стеклянную Дрежелю, соединенную с нагреваемой до 160—190°C кварцевой трубкой (длина 50—60 см, внутренний диаметр 8 мм) и далее с приемником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда. Через смесь барботируют кислород со скоростью 70—90 мл/мин (примечание 7). По окончании реакции сконденсировавшиеся в приемнике продукты окисления дважды перегоняют и двойного (по объему) количества концентрированной H_2SO_4 (примечание 8), собирая дистиллят в приемник, охлаждаемый ледяной водой. Получают 13,8 г фракции с т. кип. 42—47°C, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F , 80% перфтор-трет-бутилового спирта; выход 78%.

Примечания

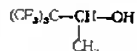
1. Прелаяемый метод представляет собой модифицированный вариант метода [27].
2. Перфторизобутилен чрезвычайно токсичен. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.
3. Реакционную колбу необходимо тщательно защищать от влаги воздуха.
4. Скорость введения перфторизобутилена и нитризаляхлорида желательно регулировать таким образом, чтобы реагенты поступали в реакционную смесь примерно в стехиометрическом соотношении.
5. При более высокой температуре гексафтор-2-нитрозо-2-трифторметилпропан начинает замерзать на обратном холодильнике и забивает его.
6. Лед, используемый для промывки, и помещают в дельтаидную воронку. Реакционную смесь необходимо выливать на лед медленно; в противном случае на-

считается разогрелание, что приводит к потере гексафтор-2-нитрозо-2-трифторметилпропана.

7. Смесь гексафтор-2-нитрозо-2-трифторметилпропана с окислом азота можно подавать в эту кислоту для канальной наработки с трубой для выравнивания давления.

8. Первоначально полученный дистиллят, содержащий окислы азота, встряхивают с концентрированной H_2SO_4 до обесцвечивания и перегоняют.

1-(ПЕРФТОР-ТРЕТ-БУТИЛ)ЭТАНОЛ



$C_5H_9F_9O$

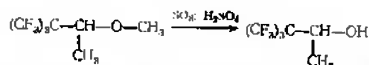
Мол. масса 264

1-(Перфтор-трет-бутил)этанол - легколетучее бесцветное кристаллическое вещество. В воде практически нерастворим, хорошо растворим в полярных органических растворителях (эфир, диоксан, диметилформамид). Т. кип. $108-113^\circ C$, т. пл. $59-62^\circ C$ [28].

Методы получения

1-(Перфтор-трет-бутил)этанол получают расщеплением метил-1-(перфтор-трет-бутил)этилового эфира oleумом (выход 63%) [28].

Описание синтеза



В двухгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 20 г (0,072 моль) метил-1-(перфтор-трет-бутил)этилового эфира (см. примечание), постепенно при периодическом встряхивании прибавляют равный объем oleума ($d=1,95$) и нагревают в течение 2 ч на водяной бане при $70^\circ C$. Затем реакционную массу выливают на лед ($50-60^\circ C$), полученную смесь кипятят с обратным холодильником 2 ч. По охлаждению нижний слой отделяют, промывают водой и перегоняют из концентрированной H_2SO_4 . Выход 1-(перфтор-трет-бутил)этанола 12 г (63%); т. кип. $108-113^\circ C$, т. пл. $59-62^\circ C$.

Анализ на метил-1-(перфтор-трет-бутил)метилового эфира получают (перфтор-трет-бутилкарбила: т. пл. $100-102^\circ C$ [28], $105^\circ C$ [29]); выход 45%.

Примечание. О получении катки 1-(перфтор-трет-бутил)этилового эфира см. с. 24.

ПЕРФТОРПРОПЕНОЛ-2



$C_3H_2F_6O$

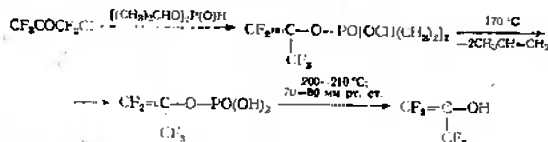
Мол. масса 148

Перфторпропенол-2 - бесцветная легколетучая жидкость, обладающая резким характерным запахом. Растворим в эфирах, ацетонитриле, хлориде, ограниченно растворим в воде (см. примечание). Т. кип. $35^\circ C$ [30, 31].

Методы получения

Перфторпропенол-2 получают термическим разложением дивинзпропила (перфторпропенил-2)фосфата (нагревание до $200-210^\circ C$ при $70-80$ мм рт. ст.; выход 71%) [31] или действием концентрированной H_2SO_4 на диэтил(перфторпропенил-2)фосфата (выход 65%) [31].

Описание синтеза



Дивинзпропил(перфторпропенил-2)фосфат [31]. В трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную мешалкой, газоходной трубкой и обратным холодильником, охлажденным смесью ацетона и сухого льда, помещают 10 г (0,06 моль) дивинзпропилфосфата и при охлаждении до $0^\circ C$ при перемешивании постепенно вводят 15 г (0,08 моль) пентафторхлорэтона. Затем реакционную смесь нагревают при $80^\circ C$ до прекращения выделения хлористого водорода и перегоняют. Выход дивинзпропил(перфторпропенил-2)фосфата 9 г (47%); т. кип. $70-72^\circ C$ при 4 мм рт. ст.

Анализ на диэтил(перфторпропенил-2)фосфат и перфторпропенил-2-фосфат (т. кип. $68-72^\circ C$ при 10 мм рт. ст.; выход 53,5%) [31]; из дивинзпропилфосфата и перфтор-1,3-дихлорпропана (перфтор-3-хлорпропенил-2)фосфат (т. кип. $68-70^\circ C$ при 4 мм рт. ст.; выход 43,3%) [31]; из дивинзпропилфосфата и 1,1,3,3-тетрафтор-3-хлорпропана (перфтор-1,3-дихлорпропенил-2)фосфат (т. кип. $80^\circ C$ при 2 мм рт. ст.; выход 25%) [31]; из дивинзпропилфосфата и 1,1,3-трифтор-1,3,3-трихлорпропана (перфтор-1,3-дихлорпропенил-2)фосфат (т. кип. $87-92^\circ C$ при 1 мм рт. ст.; выход 52%) [31]; из дивинзпропилфосфата и 1,3,3-трифтор-1,3,3-трихлорпропана (перфтор-1,3,3-трихлорпропенил-2)фосфат (т. кип. $108^\circ C$ при 10 мм рт. ст.; выход 35%) [31].

Перфторпропенол-2 [31]. а) В колбу емкостью 50 мл, которая соединена с ловушкой, охлажденной смесью ацетона и сухого льда, помещают 15 г (0,048 моль) дивинзпропил(перфторпропенил-2)фосфата и нагревают при $170^\circ C$ в течение 3 мин. В ловушке собирается 3,1 г (77%) продукта. Затем реакционную колбу соединяют с другой ловушкой, соединенной с водоструйным насосом.

смы и также охлаждаемой смесью ацетона и сухого льда, и нагревают в вакууме (70—80 мм рт. ст.) при 200—210 °С. Сконденсировавшиеся в ловушке летучие продукты реакции перегоняют. Выход перфторпропенола-2 4,2 г (71%); т. кип. 54—55 °С.

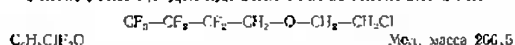
Аналогично из диметил(перфторпропенил-2)фосфата получают тетрафтор-3-хлорпропен-2 (т. хв. 80 °С; выход 64%) [31].

б) Смесь 5,8 г (0,0186 моль) диметилпропил(перфторпропенил-2)фосфата и 15 мл концентрированной H_2SO_4 нагревают, собирая фракцию, кипящую в интервале 45—60 °С, в приемник, охлаждаемый ледяной водой. Дистиллят перегоняют повторно. Выход перфторпропенола-2 2 г (72,5%); т. кип. 54—55 °С.

Аналогично из диметил(перфторпропенил-2)фосфата получают перфторпропен-2 с выходом 65%.

Примечание. Перфторпропен-2 при растворении в воде медленно изокеритует в перфторангидрид.

2-ХЛОРЕТИЛ-1,1'-ДИГИДРОПЕРФТОРБУТИЛОВЫЙ ЭФИР*

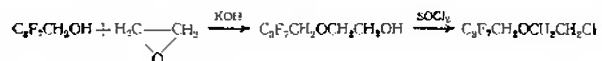


2-Хлорэтил-1,1'-дигидроперфторбутиловый эфир — бесцветная жидкость. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 63—64 °С при 52 мм рт. ст.

Методы получения

2-Хлорэтил-1,1'-дигидроперфторбутиловый эфир получают хлорпропином 2-оксиптил-1,1'-дигидроперфторбутилового эфира титрахлоридом в пиридине (выход 76%).

Описание синтеза



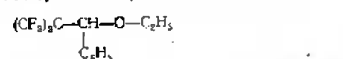
2-Оксиптил-1,1'-дигидроперфторбутиловый эфир. В стеклянную автоклав емкостью 250 мл помещают 150 г (0,75 моль) п.а-дигидроперфторбутанола и 2,5 г (0,04 моль) КОН. Автоклав закрывают, охлаждают жидким азотом, вакуумируют и конденсируют в него 33,0 г (0,75 моль) окиси этилена (см. примечание). Автоклав нагревают 4 ч при 70 °С, затем охлаждают до комнатной температуры, открывают, реакционную массу перегоняют. Выход 2-оксиптил-1,1'-дигидроперфторбутилового эфира 128 г (70%); т. кип. 91—92 °С при 54 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3310.

* Методика предложена Ю. А. Чебурковым, К. Н. Макаровым и Л. Л. Герасимом.

2-Хлорэтил-1,1'-дигидроперфторбутиловый эфир. В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 15,0 г (0,06 моль) 2-оксиптил-1,1'-дигидроперфторбутилового эфира, 7,3 г (0,09 моль) пиридина и 8 мл абсолютного эфира. Колбу охлаждают до 0 °С и при перемешивании постепенно прибавляют 11,0 г (0,09 моль) $SOCl_2$. Затем реакционную смесь нагревают 1 ч на водяной бане при 60 °С, охлаждают до комнатной температуры и последовательно промывают разбавленной HCl водой, 5%-ным раствором $NaHCO_3$ и снова водой. Органический слой отделяют, высушивают над $MgSO_4$ и после отгонки эфира перегоняют в вакууме. Получают 12,2 г (76%) 2-хлорэтил-1,1'-дигидроперфторбутилового эфира; т. кип. 63—64 °С при 52 мм рт. ст.

Примечание. Окись этилена не надолго хранится. Все работы с ней следует проводить в вытяжном шкафу.

ЭТИЛ-α-(ПЕРФТОР-трет-БУТИЛ)БЕНЗИЛОВЫЙ ЭФИР

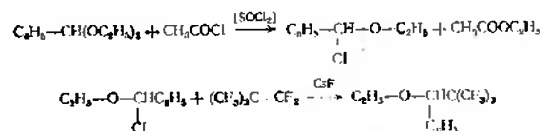


Этил-α-(перфтор-трет-бутил)бензиловый эфир — бесцветная жидкость со слабым приятным запахом. Т. кип. 186—189 °С [28].

Методы получения

Этил-α-(перфтор-трет-бутил)бензиловый эфир получают взаимодействием перфторизобутилена с этил-α-хлорбензиловым эфиром в присутствии CS_2 в полярном апротонном растворителе (выход 77,5%) [28].

Описание синтеза



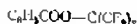
Этил-α-хлорбензиловый эфир. Смесь 45,0 г (0,25 моль) диэтил-ацетата бензальдегида, 43 г (0,53 моль) свежеперегнанного ацетила хлорида и 0,5 мл $SOCl_2$ нагревают 1 ч при 55 °С и окисляют на ночь. Избыток ацетила хлорида и образовавшийся в ходе реакции этилацетат отгоняют в вакууме (температура бани не должна превышать 40 °С). Остаток, представляющий собой этил-α-хлорбензиловый эфир, используют без дальнейшей очистки.

Этил-α-(перфтор-трет-бутил)бензиловый эфир. В четырехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, газопроводной трубкой, капельной воронкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, помещают 30,4 г (0,2 моль) свежепротравленного порошкообразного CsF , 50 мл абсолютного диглима и при интенсивном перемешивании добавляют 40 г (0,2 моль) перфторизобутилена (см. примечание). Затем, не прекращая перемешивания, к реакционной смеси постепенно прибавляют 32 г (0,188 моль) этил-α-хлорбензилового эфира, при этом температура повышается до 50 °C. По окончании экзотермической реакции реакционную массу перемешивают 4 ч при 40 °C, затем выливают в воду, выпавшее масло отделяют, растворяют в эфире, промывают раствором NaHCO_3 и водой, высушивают над MgSO_4 и перегоняют. Выход этил-α-(перфтор-трет-бутил)бензильного эфира 52 г (77,5%); т. кип. 186–189 °C.

Анализ. Из перфторизобутилена, хлоридбензилового эфира и CsF получают этил(перфтор-трет-бутил)бензиловый эфир (т. кип. 65–67 °C; выход 61,5%) [29]; из метил-α-хлорбензилового эфира – метил-1-(перфтор-трет-бутил)этиловый эфир (т. кип. 88–85 °C; выход 67,9%) [28]; из α-бромбензилового – α-(перфтор-трет-бутил)бензилбензил (т.пл. 51–53 °C (на гексана); выход 51%) [28].

Примечание. Перфторизобутилен чрезвычайно токсичен. Все реакции с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.

ГЕКСАФТОР-2-ХЛОРИЗОПРОПИЛОВЫЙ ЭФИР БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ [(2-ХЛОРЕКСАФТОРИЗОПРОПИЛ)БЕНЗОАТ]



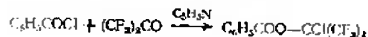
Мол. масса 300,5

(2-Хлоргексафторизопронил)бензоат – бесцветная жидкость с характерным запахом. Т. кип. 41–43 °C при 2 мм рт. ст., 60–62 °C при 4 мм рт. ст., 76–79 °C при 10 мм рт. ст., 180–192 °C при 750 мм рт. ст. [32].

Методы получения

(2-Хлоргексафторизопронил)бензоат получают взаимодействием хлористого бензилла с гексафтороизопропаном в присутствии пиридина (выход 63%) или хлористого триэтилбензиламмония (выход 45%) [32].

Описание синтеза



В стеклянную ампулу емкостью 20 мл помещают 1,08 г (0,029 моль) бензилхлорида. Ампулу охлаждают до –78 °C (при-

мечание 1), добавляют 6 капель безводного пиридина и быстро приливают 6,65 г (0,036 моль) конденсированного гексафтороизопропана [16, с. 35]. Ампулу запаивают, нагревают до комнатной температуры (примечание 2) и выдерживают при этой температуре 23 ч (примечание 3). Затем ампулу снова охлаждают до –78 °C, вскрывают, избыток гексафтороизопропана отгоняют, остаток растворяют в эфире. Эфирный раствор промывают водой, высушивают над MgSO_4 , после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход (2-хлоргексафторизопронил)бензоата 5,6 г (63%); т. кип. 60–62 °C при 4 мм рт. ст.

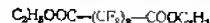
Примечания

1. Для защиты содержимого ампулы от действия атмос. воздуха ампулу соединяют с грубой, выключенной аэрозольной CaCl_2 .

2. Реакция экзотермична, поэтому при больших нагрузках исходных веществ ампулу следует охладить водой, а при разорвании ампулы жидкой температуры горячее охлаждать водой. В связи с опасностью взрыва ружья или лица оператора при взрыве ампулы необходимо применять средства защиты (очки и маска из органического стекла, кожаные перчатки). Не рекомендуется испытывать в общем опыте более 20 г гексафтороизопропана.

3. Содержимое ампулы сразу после нагревания до комнатной температуры представляет собой гомогенный раствор. Наличие двух несмешивающихся слоев указывает на то, что кинетическое пиридина недостаточно. В таком случае следует охладить ампулу, вскрыть ее, добавить несколько капель безводного пиридина и снова запаять.

ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ПЕРФТОРГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ



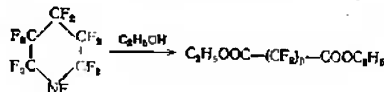
Мол. масса 296

Диэтиловый эфир перфторглютаровой кислоты – бесцветная жидкость. Растворим в органических растворителях. Т. кип. 83–84 °C при 7 мм рт. ст. [33], 75–81 °C при 3–4 мм рт. ст. [31].

Методы получения

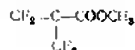
Диэтиловый эфир перфторглютаровой кислоты получают действием этилового спирта на перфторпиридин с выходом 46% [31] или этерификацией перфторглютаровой кислоты, синтезируемой окислением гексафтор-1,2-дихлорциклопентена KMnO_4 с общим выходом 81% [34].

Описание синтеза



В инкленый автоклав емкостью 100 мл помещают 8,55 г перфторпиридина и 25 мл абсолютного спирта и нагревают 4 часа при 100°C. Автоклав вскрывают, содержащее подвергают ректификации. Выход метилового эфира перфторпикриновой кислоты 4,1 г (46%), считая на перфторпиридин; т. кип. 83—84°C при 7 мм рт. ст.

МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ПЕРФТОРМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ



$\text{C}_4\text{H}_7\text{F}_7\text{O}_2$

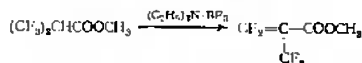
Мол. масс 190

Метилловый эфир перфторметакриловой кислоты — бесцветная жидкость с резким запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 94—95°C [35]. 92—94°C [36]. 90—92°C [37]. n_D^{20} 1,3290 [36], 1,3288 [38].

Методы получения

Метилловый эфир перфторметакриловой кислоты получают дегидрофторированием метилового эфира α -гидроперфторизомасляной кислоты при действии аддукта $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ (выход 81%) [36], термическим дегидрофторированием этого же эфира над фтористым натрием [38], дехлорированием метилового эфира пентафтор- α,β -дихлоризомасляной кислоты при действии цинка [37] и отщеплением метилфторида от диметилацетата бис(трифторметил)кетена в присутствии эфира трихлористого бора (выход 89%) [35] (примечание 1).

Описание синтеза



В круглодонную колбу емкостью 30 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 11,73 г (0,07 моль) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ [19] и 9,88 г (0,047 моль) метилового эфира α -гидроперфторизомасляной кислоты (примечание 2). Смесь кипятят в течение 1 ч, охлаждают, переставляют в вакуум при комнатной температуре, собирая дистилят в ловушку, охлаждаемую сухим льдом. Получают смесь, содержащую около 98% основного вещества и около 2% несходного насыщенного эфира. Выход метилового эфира перфторметакриловой кислоты 7,25 г (81%); т. кип. 92—94°C.

Примечания

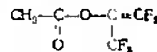
1. Метилловый эфир перфторметакриловой кислоты не может быть получен непосредственно из фторидтрихлорид перфторметакриловой кислоты и метанола;

26

при этом образуются лишь производные 3,3-дифтор-2-метоксиперфторпропановой кислоты — фторангидрид и метиловый эфир [37, 39].

2. Метилловый эфир α -гидроперфторизомасляной кислоты легко получается из метил-2-гидроперфторизобутилового эфира [38]: смесь 121 г (0,522 моль) метил-2-гидроперфторизобутилового эфира [16, с. 28] и 125 мл концентрированной H_2SO_4 кипятят с обратным холодильником в течение 15 мин, охлаждают, гомогенный раствор выливают и 200 г льда, органический слой отделяют, промывают водой, перегоняют над P_2O_5 . Выход метилового эфира α -гидроперфторизомасляной кислоты 102 г (93%); т. кип. 90°C.

(ПЕРФТОРПРОПЕНИЛ-2)АЦЕТАТ



$\text{C}_6\text{H}_7\text{F}_7\text{O}_2$

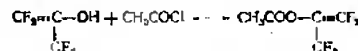
Мол. масс 190

(Перфторпропенил-2)ацетат — бесцветная жидкость с приятным эфирным запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 75—76°C [40].

Методы получения

(Перфторпропенил-2)ацетат получают ацилированием перфторпропенола-2 хлористым ацетилом (выход 70%) [40].

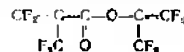
Описание синтеза



Смесь 5,7 г (0,035 моль) перфторпропенола-2 и 3,1 г (0,0395 моль) хлористого ацетила кипятят с обратным холодильником до прекращения выделения хлористого водорода. Ректификационной реакционной смеси получают 5,2 г (70%) (перфторпропенил-2)ацетата; т. кип. 75—76°C.

Аналогично из перфторпропенола-2 и хлористого бензола получают (перфторпропенил-2)бензоат (т. кип. 76°C при 20 мм рт. ст., выход 76,5%) [40]; в присутствии N-метилпирролидона перфторпропенил-2 взаимодействует с трифторуксусным ангидридом и хлорангидридом перфтормасляной кислоты, давая соответственно перфтор(пропенил-2)ацетат (т. кип. 45—46°C, выход 72,5%) и перфтор(пропенил-2)бутират (т. кип. 85—87°C, выход 68,8%).

ПЕРФТОРИЗОПРОПЕНИЛОВЫЙ ЭФИР ПЕРФТОРМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ (ПЕРФТОР(ПРОПЕНИЛ-2)МЕТАКРИЛАТ)



$\text{C}_7\text{F}_{13}\text{O}_2$

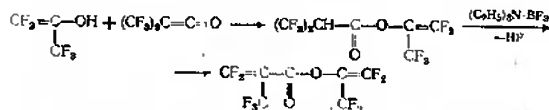
Мол. масс 306

Перфтор(пропенил-2)метакрилат — легколетучая бесцветная жидкость с приятным эфирным запахом. Т. кип. 99—100°C [40].

Методы получения

Перфтор (пропенил-2) метакрилат получают дегидрофторированием перфтор (пропенил-2)- α -гидроизобутирата при действии аллюргия триэтилмина с трехфтористым бором (выход 60%) [40].

Описание синтеза



Перфтор (пропенил-2)- α -гидроизобутират [40]. В четырехорную колбу емкостью 50 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой, газовой трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, помещают 4,6 г (0,031 моль) перфторпропенола-2 (о получении см. с. 20) и при перемешивании постепенно вводят 6,1 г (0,031 моль) бис(трифторметил)кетена [16, с. 42 и сл.]. Реакционную смесь охлаждают до 0°C и прибавляют несколько капель абсолютного N-метилпирролидона. Смесь дают нагреться до комнатной температуры, перемешивают в течение 10 мин и перегоняют. Выход перфтор (пропенил-2)- α -гидроизобутирата 7,5 г (74,1%); т. кип. 99—100°C.

Перфтор (пропенил-2) метакрилат [40]. Смесь 4,0 г (0,0123 моль) перфтор (пропенил-2)- α -гидроизобутирата и 4,7 г (0,028 моль) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ [19] нагревают с обратным холодильником при 80°C в течение 45 мин. Затем реакционную колбу соединяют последовательно с приемником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, и вакуумным насосом и при 1 мм рт. ст. эвакуируют и принимают летучие продукты реакции. Содержимое приемника перегоняют. Выход перфтор (пропенил-2) метакрилата 2,3 г (60%); т. кип. 99—100°C [40].

ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ПЕРФТОР (Б,Б-ДИМЕТИЛАКРИЛОВОЙ) КИСЛОТЫ



Мол. масса 264

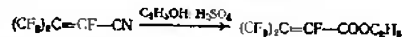
Этиловый эфир перфтор (б,б-диметилакриловой) кислоты — бесцветная жидкость с приятным эфирным запахом. Т. кип. 110—111°C [41], 112°C [42].

Методы получения

Этиловый эфир перфтор (б,б-диметилакриловой) кислоты получают окислением нитрила этой кислоты серной кислотой в этаноле (выход 25%) [41] или нагреванием 3,4-дифтор-2,2-бис(трифторме-

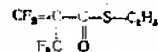
тил)оксетана в присутствии воды с последующим алколюлизмом образующегося фторангида перфтор (б,б-диметилакриловой) кислоты (выход 84%) [42].

Описание синтеза



В качающийся автоклав из нержавеющей стали емкостью 100 мл помещают 12,0 г (0,058 моль) нитрила перфтор (б,б-диметилакриловой) кислоты (о получении см. с. 51), 12 мл этанола, 25 мл 80%-ной H_2SO_4 и нагревают 8 ч при 100°C, а затем еще 8 ч при 200°C. По окончании нагревания реакционную массу помещают в прибор для перегонки и фракционируют. Выход этилового эфира перфтор (б,б-диметилакриловой) кислоты 3,7 г (25%); т. кип. 110—111°C.

S-ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ПЕРФТОР (О, S-ДИЭТИЛБИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)КЕТАНА



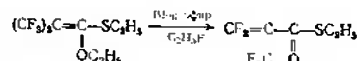
Мол. масса 220

S-Этиловый эфир перфтор (О, S-диметилакриловой) кислоты — бесцветная или светло-желтая жидкость, обладающая резким сладковатым запахом. Т. кип. 61°C при 10 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3970, n_D^{25} 1,3634 [43].

Методы получения

S-Этиловый эфир перфтор (О, S-диметилакриловой) кислоты получают отщеплением фторэтана от O, S-диэтилбис(трифторметил)кетена в присутствии эфира трехфтористого бора (выход 90%) [43].

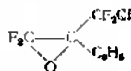
Описание синтеза



В колбу емкостью 15 мл с обратным холодильником, который соединен с ловушкой, охлаждаемой смесью ацетона и сухого льда, помещают 5,4 г (0,02 моль) O, S-диэтилбис(трифторметил)кетена [44], несколько капель эфира трехфтористого бора и нагревают при 100—120°C в течение 5—6 ч. По окончании реакции (контроль по прекращению выделения фторэтана) обратный холодильник заменяют на выходящий холодильник Либиха и реакционную массу перегоняют в вакууме. Выход S-этилового эфира перфтор (О, S-диметилакриловой) кислоты 3,97 г (90%); т. кип. 61°C при 10 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3970.

Аналогичным образом получают 5-н-пропильный эфир перфторгексаметиленовой кислоты (т. кип. 70°C при 40 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,3677; d_4^{20} 1,3368; выход 50%) [43]; 5-бензиловый эфир перфторгексаметиленовой кислоты (т. кип. 100°C при 5 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4812; d_4^{20} 1,2580; выход 67,5%) [43]; 5-н-бутиловый эфир перфторгексаметиленовой кислоты (т. кип. 61°C при 10 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,3665; d_4^{20} 1,2054; выход 68%) [43].

ТЕТРАФТОР-3-ХЛОР-1,2-ЭПОКСИ-2-ФЕНИЛПРОПАН



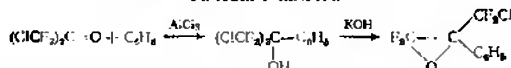
Мол. масса 240,5

Тетрафтор-3-хлор-1,2-эпокси-2-фенилпропан — бесцветная жидкость со слабым запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 93°C при 6 мм рт. ст. [45].

Методы получения

Тетрафтор-3-хлор-1,2-эпокси-2-фенилпропан получают дегидрохлорированием тетрафтор-1,3-дихлор-2-фенилпропанола-2 при действии водной щелочи (выход 80%) [45].

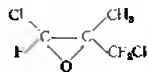
Описание синтеза



Тетрафтор-1,3-дихлор-2-фенилпропанола-2 [46]. В четырехгорлую колбу, снабженную термометром, мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 200 мл абсолютного бензола и (3,6 г (0,1 моль) $AlCl_3$), после чего при 10—15°C при перемешивании по каплям прибавляют 20 г (0,1 моль) смеси тетрафтордихлорэтанона. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч, затем выливают в воду, органический слой отделяют, а водный слой дважды экстрагируют бензолом. Бензольные вытяжки объединяют, высушивают над $MgSO_4$, отгоняют бензол, а остаток перегоняют в вакууме. Получают 20 г (71,5%) тетрафтор-1,3-дихлор-2-фенилпропанола-2; т. кип. 70—71°C при 3 мм рт. ст. [46], 98—100°C при 15 мм рт. ст. [45].

Тетрафтор-3-хлор-1,2-эпокси-2-фенилпропан. К 11,7 г (0,042 моль) тетрафтор-1,3-дихлор-2-фенилпропанола-2 медленно при перемешивании прибавляют раствор 4,8 г (0,084 моль) КОН в 15 мл воды. Затем реакционную смесь нагревают в течение 3 мин при 70—80°C, при этом происходит расслоение смеси. Нижний слой отделяют, высушивают над $MgSO_4$ и перегоняют. Получают 8,0 г (80%) тетрафтор-3-хлор-1,2-эпокси-2-фенилпропана; т. кип. 93°C при 6 мм рт. ст.

1,3-ТРИФТОР-1,3-ДИХЛОР-1,2-ЭПОКСИ-2-МЕТИЛПРОПАН



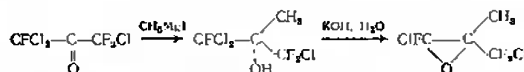
Мол. масса 195

1,3-Трифтор-1,3-дихлор-1,2-эпокси-2-метилпропан — бесцветная жидкость со слабым запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 89—90°C [45].

Методы получения

1,3-Трифтор-1,3-дихлор-1,2-эпокси-2-метилпропан получают дегидрохлорированием 1,1,3-трифтор-1,3,3-трихлор-2-метилпропанола-2 под действием водной щелочи при кратковременном нагревании (выход 78%) [45].

Описание синтеза



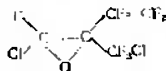
1,1,3-Трифтор-1,3,3-трихлор-2-метилпропанола-2 [47]. В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную термометром, мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают раствор метилмагнийиодида, полученного из 30 г (0,21 моль) иодистого метила и 7 г (0,29 моль) магния, в 250 мл эфира. Колбу охлаждают до 5—10°C и по каплям прибавляют 30 г (0,14 моль) 1,1,3-трифтор-1,3,3-трихлорэтанона. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч и затем разлагают 10%-ной HCl . Эфирный слой отделяют, водный слой экстрагируют эфиром. Эфирные растворы объединяют, высушивают над $MgSO_4$, эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Выход 1,1,3-трифтор-1,3,3-трихлор-2-метилпропанола-2 26 г (79%); т. кип. 70°C при 40 мм рт. ст.

Аналогично из фенилмагнийбромида и 1,1,3-трифтор-1,3,3-трихлорэтанона получают 1,1,3-трифтор-1,3,3-трихлор-2-фенилпропанола-2 (т. кип. 86—88°C при 3 мм рт. ст.; выход 68%) [45].

1,3-Трифтор-1,3-дихлор-1,2-эпокси-2-метилпропан. К 10,7 г (0,055 моль) 1,1,3-трифтор-1,3,3-трихлор-2-метилпропанола-2 медленно при перемешивании прибавляют раствор 5,0 г (0,088 моль) КОН в 30 мл воды. Затем реакционную смесь нагревают в течение 3 мин при 70—80°C, при этом происходит расслоение смеси. Нижний слой отделяют, высушивают над $MgSO_4$ и перегоняют. Выход 1,3-трифтор-1,3-дихлор-1,2-эпокси-2-метилпропана 7 г (78%); т. кип. 89—90°C.

Аналогично из 1,1,3-трифтор-1,3,3-трихлор-2-фенилпропана 2 получают трифтор-1,3-дихлор-1,2-эпокси-2-фенилпропан (т. кип. 79°C при 12 мм рт. ст.; выход 66%) [45].

ТЕТРАФТОР-1-ХЛОР-1,2-ЭПОКСИ-2-(ДИФТОРХЛОРМЕТИЛ)БУТЕН-3



$\text{C}_6\text{Cl}_4\text{F}_6\text{O}$

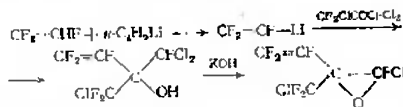
Мол. масса 261

Тетрафтор-1-хлор-1,2-эпокси-2-(дифторхлорметил)бутен-3 — бесцветная полигликая жидкость, обладающая слабым приятным запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 90–92°C [48].

Методы получения

Тетрафтор-1-хлор-1,2-эпокси-2-(дифторхлорметил)бутен-3 получают дегидрохлорированием тетрафтор-1,1-дихлор-2-(дифторхлорметил)бутен-3-ола-2 водной щелочью при кратковременном нагревании (выход 50%) [48].

Описание синтеза



Тетрафтор-1,1-дихлор-2-(дифторхлорметил)бутен-3-ол-2 [48]. В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, охлажденным смесью льда и сухого льда (примечание 1), помещают 300 мл абсолютного эфира, затем колбу охлаждают смесью ацетона и сухого льда, конденсируют в нее 24 г (0,29 моль) трифторэтилена и при интенсивном перемешивании прибавляют 100 мл 1,52 М раствора *n*-бутиллития в бензоле (примечание 2). Перемешивают 15–20 мин, затем добавляют 32 г (0,148 моль) 1,1,3-трифтор-1,3,3-трихлорэтанона, дают смесь нагреться до комнатной температуры и гидролизуют реакционную массу разбавленной HCl. Эфирный слой отделяют, сушат над MgSO_4 , эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Выход тетрафтор-1,1-дихлор-2-(дифторхлорметил)бутен-3-ола-2 29 г (67%); т. кип. 85°C при 75 мм рт. ст. [48].

Аналогично из оксиметилхлорида и 1,1,3-трифтор-1,3,3-трихлорэтанона в тетрагидрофуране при 0°C получают 1,1-дифтор-1-хлор-2-(фтордихлорметил)бу-

тен-3-ол-2: т. кип. 75°C при 40 мм рт. ст.; выход 34%) [48]; из пентафторфениламина и 1,1,3-дифтор-1,3,3-трихлорэтанона в эфире при 78°C в атмосфере азота (т. кип. 1,1,3-трифтор-1,3,3-трихлор-2-метилфторфенилпропан 2 (т. кип. 112°C при 12 мм рт. ст.; выход 78%) [49].

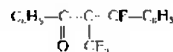
Тетрафтор-1-хлор-1,2-эпокси-2-(дифторхлорметил)бутен-3 [48]. В колбу емкостью 50 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 7,0 г (0,0235 моль) тетрафтор-1,1-дихлор-2-(дифторхлорметил)бутен-3-ола-2 и раствор 3,3 г (0,059 моль) KOH в 10 мл воды. Смесь кипятят 10 мин, вылившее масло отделяют, высушивают над MgSO_4 (примечание 3) и перегоняют. Выход тетрафтор-1-хлор-1,2-эпокси-2-(дифторхлорметил)бутен-3 3,0 г (50%); т. кип. 90–92°C (примечание 4).

Аналогично из 1,1-дифтор-1-хлор-2-(фтордихлорметил)бутен-3-ола-2 получают 1-фтор-1-хлор-1,2-эпокси-2-(дифторхлорметил)бутен-3 (смесь цис- и транс-изомеров; т. кип. 106–108°C, выход 70%) [48]; из 1,1,3-трихлорперфтор(2-фенилпропана 2) — 1,3-дихлор-1,2-эпокси-2-(2-фенилпропан) (т. кип. 86°C при 20 мм рт. ст.; выход 77%) [49].

Примечания

1. При проведении реакции прибор следует тщательно защищать от влаги воздуха.
2. О получении *n*-бутиллития см.: Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. Т. 1. Под ред. А. И. Несмеянова, К. А. Кученкова. М.: «Наука», 1971. 564 с.
3. По данным Г. Ж.С. выделяющийся продукт представляет собой смесь тетрафтор-1-хлор-1,2-эпокси-2-(дифторхлорметил)бутен-3 и исходного спирта в соотношении 2:1.
4. Тетрафтор-1-хлор-1,2-эпокси-2-(дифторхлорметил)бутен-3 выделяется в виде смеси цис- и транс-изомеров.

ФЕНИЛ(Б-ФТОР-А-ТРИФТОРМЕТИЛ-Б-ФЕНИЛВИНИЛ)КЕТОН*



$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}$

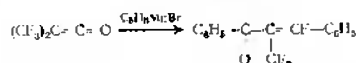
Мол. масса 294

Фенил(б-фтор-а-трифторметил-б-фенилвинил)кетон — бесцветная или светло-желтая жидкость. Т. кип. 115–118°C при 0,8 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5375, d_4^{20} 1,288.

Методы получения

Фенил(б-фтор-а-трифторметил-б-фенилвинил)кетон получают взаимодействием бис(трифторметил)кетона с фенилмагницийным дилом (выход 38%).

Описание синтеза



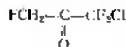
* Методика предложена В. Л. Иванюком, Р. И. Стефанюком и И. В. Сторожиловым.

гидрида с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше -10°C . Затем добавили [1 г 10% -ной H_2SO_4], массу перемешивают 16 ч, кипятят в течение 5 ч и затем доведенный прибавляют к горячей до 110°C смеси 6 г конденсированной H_2SO_4 и 2,6 г PbO_2 в калле емкостью 12 л. Отходящие газы собирают в доулову, охлажденную до -78°C . Конденсат перегоняют и получают 1260 г (8,5 моль) нентафторметана, т. кип. $12,5-13,5^{\circ}\text{C}$.

Примечания

1. Этанол-эфирный растворитель и катализатор гидроэтерификации этанола-эфирного раствора [16, с. 57].
2. Если по показателям исследования pH ≤ 9 , следует добавить избыточное количество раствора щелочи до устойчивого значения pH 9.
3. Приготовив смесь (триглицериды) + кислотное сырье можно получить также непереработанное свободное сырье. Бастриглицериды + кислотное сырье переработать, а также сырье количество 10% в воду растворить NaOH до щелочной реакции до фенилглицерина; полученный раствор алкаларгата, остаток фенилглицерина.
4. В процессе образования небольшое количество смеси идентичны, производящих продукты.

**1,3,3-ТРИФТОР-3-ХЛОРАЦЕТОН
(1,3,3-ТРИФТОР-3-ХЛОРПРОПАНОН)**

 $C_2H_2ClF_2O$

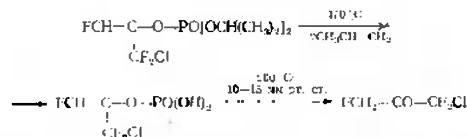
MOL. MARCH 1965

1,3,3-Трифтор-3-хлорэтон — бесцветная жидкость с резким неприятным запахом. Растворим в эфирах, диметилформамиде, хлороформе, ацетоне; в воде растворяется с образованием гидрата. Т. кип. 83°С [31].

Методы получения

1,3-Трифтор-3-хлорэцетон получают термическим разложением дихлорпропил (1,3-трифтор-3-хлорпропенил-2)фосфата (выход 59%) [31].

Описанье синтеза

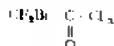


В колбу емкостью 20 мл, соединенную с ловушкой, охлаждаемой смесью этилена и сухого льда, помещают 4,0 г (0,013 моль) диизопропил 1,3,3-трифтор-3-хлорпропенил-2)фосфата (в получе-

ния см. с 21) и нагревают на масляной бане до 170 °С. В ловушке собирается 0,75 г (70%) продукта. Затем реакционную колбу через другую ловушку, охлаждаемую смесью азотной и сухой льда, соединяют с подострунным насосом, и остаток паревает до 200 °С в вакууме 10–15 мм рт. ст. Сконденсированные в ловушке летучие продукты реакции перегоняют и получают 1,1 г (59%) 1,3,3-трифтор-3-хлорэтилена; т. кип. 83 °С.

Аналогично по аналогичной схеме 1,3-дихлорэтанол 2) фториста (с полу-
чением см. с. 21) получают 1,3,3-трифтор-1,3-дихлорэтанол (т. кип. 86—88°C; вы-
ход 69%) [31]

ПЕНТАФТОРБРОМАЦЕТОН

 $C_2B_2F_4O$

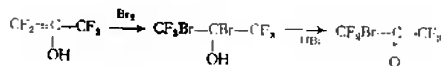
מִיָּד. מִסֻּכָּה 227

Пентафторбромантгон летучесть, бесцветная жидкость с резким неприятным запахом, обладает лавриаторным действием. Растворим в обычных органических растворителях; в воде растворяется с образованием гидрата. Т. кип. 31°C . [53].

Методы получения

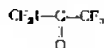
Пентафторброманестол получают присоединением брома к пентафторпропилену-2 с последующим в дегидробромированием пентафтор-1,2-дибромпропана-2 при нагревании его в N-метилпирролидоне (выход 53%) [53].

Описание синтеза



В трехплую колбу емкостью 50 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 2,8 г (0,0175 моль) брома и при охлаждении ледяной водой и перемешивании постепенно добавляют 2,6 г (0,0175 моль) перфторэпоксида 2 (о получении см. с. 20). Образовавшийся (по данным ЯМР ^1H в ПМР) пентафтор-1-двобромпропан-2 экстрагируют с металлической стружкой для удаления следов брома, отфильтровывают, смывают с 3 мл N-метилпириролидона и нагревают смесь на водяной бане, собирая дистиллят в приемник, охлаждаемый до 0°C. Постырной перегонкой получают 2,1 г (52,6%) пентафторбром-ацетона: т. кип. 31°C.

ПЕНТАФТОРИОДАЦЕТОН



$\text{C}_2\text{F}_5\text{IO}$

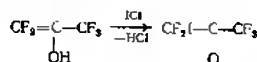
Мол. масса 274

Пентафториодацетон — легколетучая бесцветная или светло-розовая жидкость с резким характерным запахом, обладает лакриматорным действием. Растворим в обычных органических растворителях, в воде растворяется с образованием гидрата. Т. кип. 54—55°C [53].

Методы получения

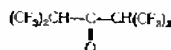
Пентафториодацетон получают взаимодействием пентафторпропиола-2 с хлористым иодом (выход 46%) [53].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 20 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 2,2 г (0,0135 моль) ICl и при перемешивании постепенно прибавляют 2,0 г (0,0135 моль) перфторпропиола-2 (о получении см. с. 20). Реакционную массу нагревают при 40°C до прекращения выделения HCl и затем перегоняют. Получают 1,7 г (46%) пентафториодацетона; т. кип. 54—55°C [53].

БИС(2-ГИДРОПЕРФТОРИЗОПРОПИЛ)КЕТОН



$\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_{10}\text{O}$

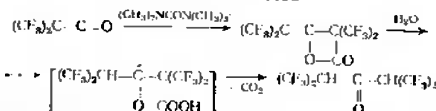
Мол. масса 320

Бис(2-гидроперфторизопропил)кетон — бесцветное легколетучее кристаллическое вещество с резким специфическим запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 102°C, т. пл. 71,5—72°C [54].

Методы получения

Бис(2-гидроперфторизопропил)кетон получают гидратацией тетракис(трифторметил)алюмина (выход 82%) [54] или гидролизом димера бис(трифторметил)кетена (выход 93%) [54].

Описание синтеза



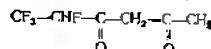
Димер бис(трифторметил)кетена [54]. Смесь 42 г (0,135 моля) бис(трифторметил)кетена (примечание 1) и 7,0 (0,045 моля) тетраметилмочевины оставляют в запаянной стеклянной ампуле при комнатной температуре на сутки (примечание 2). Затем ампулу охлаждают до 0°C, вскрывают, реакционную массу помещают в прибор для перегонки и подвергают фракционированию при пониженном давлении. Получают 39,2 г (93%) димера бис(трифторметил)кетена; т. кип. 48°C при 149 мм рт. ст.

Бис(2-гидроперфторизопропил)кетон. В колбу емкостью 10 мл, которая соединена через склянку Типпена, содержащую концентрированную H_2SO_4 , с ловушкой, охлаждаемой смесью ацетона и сухого льда, помещают 3,1 (0,009 моль) димера бис(трифторметил)кетена, равный объем воды и оставляют на двое суток при комнатной температуре (до прекращения выделения CO_2). Затем с выпавших кристаллов декантируют воду, кристаллы отжимают на фильтровальной бумаге (примечание 3) и перегоняют с 1 мл концентрированной H_2SO_4 . Повторной перегонкой получают 2,6 г (93%) бис(2-гидроперфторизопропил)кетона; т. кип. 102°C, т. пл. 71,5—72°C (в запаянном капилляре).

Примечания

1. О получении бис(трифторметил)кетена см. [16, с. 42].
2. При этом через 2 ч реакционная смесь расслоивается.
3. При фракционировании возможны потери бис(2-гидроперфторизопропил)кетона из-за его высокой летучести.

1,1,1,2-ТЕТРАФТОРГЕКСАДИОН-3,5



$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_8\text{O}_4$

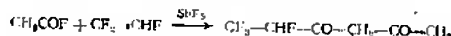
Мол. масса 186

1,1,1,2-Тетрафторгексацион-3,5 — бесцветная жидкость со слабым специфическим запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 136—138°C [55].

Методы получения

1,1,1,2-Тетрафторгексацион-3,5 получают взаимодействием ацетилфторида с трифторэтиленом в присутствии пentaфтористой сурьмы (выход 40%) [55].

Описание синтеза

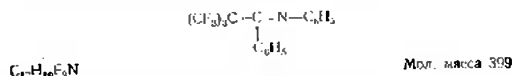


В стальной автоклав емкостью 250 мл помещают 44 г (0,2 моль) SnF_2 (примечание 1). Автоклав закрывают, охлаждают жидким азотом, вакуумируют и в вакууме при охлаждении жидким азотом в автоклав последовательно конденсируют 70 г (1,1 моль) этилфторида и 8,5 г (0,3 моль) трифторэтилена. Автоклав встряхивают 5 ч при комнатной температуре, затем реакционную массу выливают на лед, органический слой отделяют, промывают насыщенным раствором NaHCO_3 , затем водой, высушивают над MgSO_4 и перегоняют. Получают 22 г (40%) 1,1,1,2-тетрафторгександиола-3,5, т. кип. 136—138 °C.

Аналогичная реакция безводифторизации в присутствии SnF_2 (жидкий SO_2 , 20 °C) проводится с 1,1,1-трифторпропаноидом [т. кип. 105—106 °C при 4 мм рт. ст., т. пл. 38 °C (из гексана); выход 33%] [55], взаимодействие безводифторизации с трифторэтиленом приводит к 1,1,1,2-тетрафторпропаноиду [т. кип. 79—81 °C при 10 мм рт. ст., т. пл. 41 °C (из гексана); выход 30%] [55].

Примечание. При работе со SnF_2 необходимо соблюдать крайнюю осторожность, так как при попадании на кожу она вызывает сильные, долго не заживающие ожоги. О термич. при поражениях гексафтористой сурьмой см. [16, с. 13].

Н-ФЕНИЛ-1,1,1-ТРИФТОР-2,2-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)-3-ФЕНИЛПРОПИЛИМИН

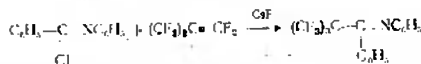


Н-Фенил-1,1,1-трифтор-2,2-бис(трифторметил)-3-фенилпропилимин светло-желтая жидкость с характерным неприятным запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 144—145 °C при 20 мм рт. ст. [28].

Методы получения

Н-Фенил-1,1,1-трифтор-2,2-бис(трифторметил)-3-фенилпропилимин получают взаимодействием Н-фенилбензилдихлорида с перфторизобутиленом в присутствии CsF в минеральном (выход 60%) [28].

Описание синтеза



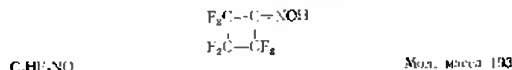
В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, газовой трубкой, капельной воронкой и обратным холодильником, охлажденным смесью ацетона и сухого льда, помещают 7,2 г (0,047 моль) свежепрокаленного порошкообразного CsF , 30 мл абсолютного монолимина и при интенсивном перемешивании

вводят 10,0 г (0,05 моль) перфторизобутилена (см. примечание). По окончании поглощения газа, не прекращая перемешивания, к смеси постепенно прибавляют раствор 9,0 г (0,042 моль) Н-фенилбензилдихлорида в 10 мл монолимина. После прекращения слабозатвердевающей реакции массу перемешивают еще в течение 2 ч при 40 °C, затем выливают в воду, нижний слой отделяют, растворяют в эфире, высушивают над MgSO_4 , эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Получают 10,0 г (60%) Н-фенил-1,1,1-трифтор-2,2-бис(трифторметил)-3-фенилпропилимина; т. кип. 144—145 °C при 20 мм рт. ст.

Аналогично из Н-фенил-1-хлор-3-хлорбензилдихлорида, перфторизобутилена и CsF получают Н-фенил-1,1,1-трифтор-2,2-бис(трифторметил)-3-фенилпропилимин (т. кип. 140—142 °C при 10 мм рт. ст.; выход 72,6%) [28].

Примечание. Перфторизобутилен чрезвычайно токсичен. Все работы с ним должны проводиться в хорошо действующем вытяжном шкафу.

ОКСИМ ПЕРФТОРЦИКЛОБУТАНОНА

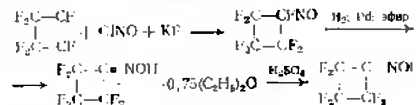


Оксим перфторциклобутанона бесцветная подвижная жидкость со слабым приятным запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 42,5—43,5 °C при 103 мм рт. ст. С эфиром образует перегоняющийся комплекс (4:3) с т. кип. 60 °C при 90 мм рт. ст. Оксим перфторциклобутанона является сравнительно сильной кислотой: pK_a 5,5 (показателем, измеренным в воде) [56].

Методы получения

Оксим перфторциклобутанона получают восстановлением гексафторциклобутилоксициклобутана водородом над палладиевой чернью в эфире с последующей обработкой эфира оксида оксим перфторциклобутанона концентрированной H_2SO_4 (выход 52%) [56].

Описание синтеза



Гексафторнитрозоциклобутан. В четырехгорлую колбу емко-

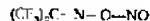
* Методика предложена Б. А. Дегтярем, Л. Г. Журиковой, С. Р. Стерлиным и И. Э. Кауришем.

ство 150 мл, снабженную мешалкой, двумя газопроводными трубками и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, помещают 11,6 г (0,02 моль) свежепрокаленного порошкообразного KF, 50 мл абсолютного диметилформамида и 3,0 г (0,05 моль) NOCl. Затем при интенсивном перемешивании в реакционную смесь постепенно вводят 10,0 г (0,06 моль) перфторциклобутена, одновременно прибавляя небольшими порциями (примерно по 1 г) еще 3-4 г (0,05-0,06 моль) NOCl. По окончании введения реагентов реакционную массу перемешивают в течение 1 ч, после чего летучие продукты реакции в небольшом вакууме через промывную склянку с концентрированной H₂SO₄ отгоняют в ловушку, охлаждаемую до -78°C. Конденсат перегоняют на ректификационной колонке с головкой низкотемпературной конденсации. Получают 5,6 г исходного перфторциклобутена и 6,8 г (31%) считая на исходный в реакцию перфторциклобутен) гексафторнитрозоциклобутана; т. кип. 24-25°C.

Оксим перфторциклобутана [56]. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл, предварительно охлажденный до 0-5°C, помещают 25,6 г (0,12 моль) гексафторнитрозоциклобутана, 30 мл абсолютного эфира и каталитическое количество (0,1-0,15 г) палладисовой черни. Автоклав закрывают, охлаждают смесью ацетона и сухого льда, продавливают водородом, затем доводят давление водорода до 100 кгс/см² и встряхивают при комнатной температуре в течение 10 ч. Реакционную смесь вытравляют из автоклава, встряхивают с 5-7 г прокаленного KF, эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Получают 15,7 г (52%) эфира оксима перфторциклобутана; т. кип. 60°C при 90 мм рт. ст.

Перегонкой эфирата в вакууме над концентрированной H₂SO₄ количественно получают оксим перфторциклобутана; т. кип. 42,5-43,5°C при 103 мм рт. ст.

НИТРИТ ОКСИМА ГЕКСАФТОРАЦЕТОНА



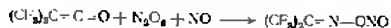
Мол. масса 210

Нитрит оксима гексафторацетона — легколетучая прозрачная коричневая жидкость с резким запахом оксидов азота, легко гидролизуется водой до оксима гексафторацетона. Т. кип. 46-47°C, n_D^{20} 1,3140, d_4^{20} 1,535 [57].

Методы получения

Нитрит оксима гексафторацетона получают взаимодействием бис(трифторметил)кетена с азотистым ангидридом при пониженной температуре (выход 74%) [57].

Описание синтеза



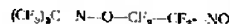
В пятигорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром, двумя газопроводными трубками и обратным холодильником, который последовательно соединен с ловушкой, охлаждаемой смесью ацетона и сухого льда, в газометр (примечание 1), помещают 12,2 г (0,132 моль) N₂O₄ и при -5-10°C пропускают NO, постепенно охлаждая реакционную колбу смесью ацетона и сухого льда до -60°C. Не прекращая тока NO, в реакционную массу медленно вводят 46,3 г (0,26 моль) бис(трифторметил)кетена (примечание 2). После введения этого количества бис(трифторметил)кетена температуру смеси за 4 ч доводят до комнатной, при этом отгоняется 5,6 г CO₂ и окраска смеси из голубой становится коричневой. Реакционную массу разгоняют на небольшой ректификационной колонке. Получают 38,8 г (74%) нитрита оксима гексафторацетона; т. кип. 46-47°C, n_D^{20} 1,3140.

Примечания

1. Ввиду высокой гидроактивности исходных соединений и конечного продукта реакции все части прибора должны быть тщательно высушены, а сам прибор и прибор для переточки должны быть надежно защищены от влаги воздуха.

2. О получении бис(трифторметил)кетена и правилах работы с ним см. [16, с. 42].

ТЕТРАФТОР-2-НИТРОЗОЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ОКСИМА ГЕКСАФТОРАЦЕТОНА



Мол. масса 310

Тетрафтор-2-нитрозоэтиловый эфир оксима гексафторацетона — легколетучая синяя жидкость. Т. кип. 32-33°C при 330 мм рт. ст., n_D^{20} 1,2900, d_4^{20} 1,6210 [57].

Методы получения

Тетрафтор-2-нитрозоэтиловый эфир оксима гексафторацетона получают присоединением нитрита оксима гексафторацетона к тетрафторэтилену при нагревании до 150°C (выход 35%) [57].

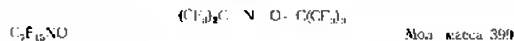
Описание синтеза



Через 7,0 г (0,03 моль) нитрита оксима гексафторацетона (о получении см. с. 42), помещенного в склянку Дрекселя емкостью 30 мл, барботируют в течение 1 ч 2,5 л (0,11 моль) тетра-

фторэтилена. Смесь паров пропускают через стеклянную трубку длиной 30 см, нагретую до 150 °С. Продукты реакции собирают в две последовательно соединенные ловушки, охлаждаемые соответственно до 0 и -70 °С. Сконденсировавшиеся в ловушках продукты собирают и диалкил перитинат при пониженном давлении. Получают 3,5 г (35%) тетрафтор-2-нитроэтилового эфира оксида гексафторацетона; т. кип. 32-33 °С при 330 мм рт. ст., n_D^{20} 1,2900.

ПЕРФТОР-ТРЕТ-БУТИЛОВЫЙ ЭФИР ОКСИДА ГЕКСАФТОРАЦЕТОНА

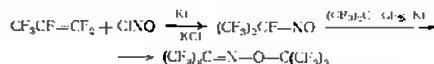


Перфтор-трет-бутиловый эфир оксида гексафторацетона - летучая бесцветная подвижная жидкость. Растворим в галогенуглеводородах. Т. кип. 77-78 °С.

Методы получения

Перфтор-трет-бутиловый эфир оксида гексафторацетона получают взаимодействием гексафтор-2-нитропропана с перфторизобутиленом в присутствии KF (выход 47,5%) [58].

Описание синтеза



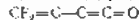
Гексафтор-2-нитропропан. В четырехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, двумя газоводными трубками и обратным холодильником, который через склянку Типченко с концентрированной H_2SO_4 соединен с ловушкой, охлаждаемой смесью ацетона и сухого льда, помещают 18,0 г (0,3 моль) свежепротравленного тонкоизмельченного KF, 50 мл абсолютного диметилформамида и при охлаждении до 0 °С вводят 9,0 г (0,14 моль) NOCl. Затем при интенсивном перемешивании через реакционную смесь медленно (в течение 6 ч) барботируют 4 г перфторизобутилена (см. примечание), одновременно прибавляя небольшие порции (по 3-4 г) еще 20 г (0,3 моль) NOCl. Летучие продукты реакции проходят через склянку Типченко и конденсируются в ловушке. Конденсат перегоняют на ректификационной колонке с головкой низкотемпературной конденсации. Получают 8,4 г исходного гексафторпропана и 14,3 г (71% на вступивший в реакцию гексафторпропан) гексафтор-2-нитропропана; т. кип. -12 ± -9,5 °С.

* Методика предложена Б. Л. Давыдов, Л. Г. Журавковой, С. Р. Стерешкиным и Л. Л. Катушечко

Перфтор-трет-бутиловый эфир оксида гексафторацетона. В трехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой, газовой трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, помещают 6,0 г (0,11 моль) свежепротравленного порпикообразного KF, 15 мл абсолютного диметилформамида и при интенсивном перемешивании последовательно вводят 10,0 г (0,05 моль) перфторизобутилена (см. примечание), а затем 10,0 г (0,05 моль) гексафтор-2-нитропропана. Перемешивание продолжают до исчезновения голубой окраски. По окончании реакции массу промывают разбавленной HCl, маланисе ксило отделяют и перегоняют над концентрированной H_2SO_4 . Получают 9,5 г (47,5%) перфтор-трет-бутилового эфира оксида гексафторацетона; т. кип. 77-78 °С.

Примечание. Перфторизобутилен чрезвычайно токсичен. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.

ПЕРФТОР(ИЗОПРОПЕНИЛМЕТИЛ)КЕТЕН

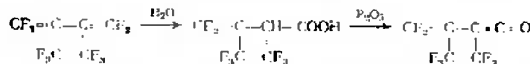


Перфтор(изопропенилметил)кетен - бесцветная летучая жидкость с резким неприятным запахом. Т. кип. 56-57 °С [59].

Методы получения

Перфтор(изопропенилметил)кетен получают дегидратацией 4,4-дифтор-2,3-бис(трифторметил)бутен-3-овой кислоты (выход 80%) [59].

Описание синтеза



4,4-Дифтор-2,3-бис(трифторметил)бутен-3-овая кислота. Помогающую смесь 230 г (0,88 моль) 2,3-бис(трифторметил)перфторбутадина-1,3 (о получении см. с. 11), 40 г (2,2 моль) воды и 500 мл ацетона заливают в две азлуды с силикагелем (по 30-40 г силикагеля в каждой) и оставляют при комнатной температуре. Через неделю азлуды вскрывают, реакционную смесь фильтруют, десорбирующие компоненты отгоняют, собирая дистиллят в холодную воду. Нижний слой представляет собой непереработавшийся диеп (63 г). Остаток после отгонки ацетона и диепа перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 120-170 °С (93 г), которую очищают перегонкой с 15 мл концентрированной H_2SO_4 . Получают 79 г смеси кислот с т. кип. 140-170 °С. К выделенной смеси кислот добавляют дегидратационный избыток P_2O_5 и при 50-60 °С отгоняют

52 г смеси летучих продуктов, содержащих в основном перфторпропилендиметилкетен. К полученному дистилляту при перемешивании добавляют по каплям 3,9 г воды и перегоняют. Получают 50 г (30%) 4,4-дифтор-2,3-бис(трифторметил)бутен-3-овой кислоты; т. кип. 165°C.

Перфтор(изопропилметил)кетен. К 30 г 4,4-дифтор-2,3-бис(трифторметил)бутен-3-овой кислоты добавляют десятикратный избыток P_2O_5 и нагревают на пламени горелки, отгоняя 22,7 г перфтор(изопропилметил)кетена. Второй порцией над избыточным количеством P_2O_5 получают 22 г (80%) кетена; т. кип. 56—57°C.

БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)ГЛЮКЕТЕН



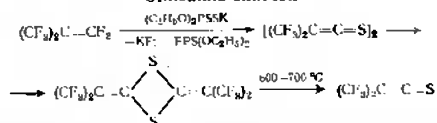
Мол. масса 194

Бис(трифторметил)глюкетен — летучая красно-оранжевая жидкость с резким характерным запахом. Т. кип. 52°C [60].

Методы получения

Бис(трифторметил)глюкетен получают нитрованием его димера при 650°C в кварцевой трубке (выход 60—70%) [60]. Димер бис(трифторметил)глюкетена получают взаимодействием перфторизобутилена с O,O -диэтилдитиофосфатом калия (выход 78%) [61, 62] или с сульфидом калия (выход 80%) [63], а также взаимодействием бис(трифторметил)кетена с P_2S_5 (выход 60%) [60].

Описание синтеза



Диэтилдитиофосфат калия [64]. В двухгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 110 г (0,5 моль) P_2S_5 и 150 мл бензола. Реакционную массу нагревают до начала кипения бензола и постепенно в течение 2 ч прибавляют 92 г (2 моль) абсолютного спирта. Смесь кипятит до прекращения выделения сероводорода (10—14 ч) и затем перегоняют в вакууме. Получают 110—135 г (60—75%) диэтилдитиофосфорной кислоты.

Раствор кислоты в равном объеме абсолютного спирта титруют по фенолфталеину 8—9%-ным спиртовым раствором КОН. После нейтрализации кислоты растворитель частично отгоняют на ротор-

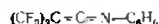
ном вакуум-испарителе, а остаток разбавляют большим количеством эфира. Выделившийся диэтилдитиофосфат калий отфильтровывают и сушат на воздухе. Выход практически количественный.

Димер бис(трифторметил)глюкетена [61, 62]. В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, газопроводной трубкой и обратным холодильником, охлажденным смесью ацетона и сухого льда, помещают 18 г (0,08 моль) O,O -диэтилдитиофосфата калия, 50 мл абсолютного ацетонитрила и при перемешивании постепенно вводят 16 г (0,08 моль) перфторизобутилена (см. примечание). По окончании поглощения газа смесь перемешивают в течение 20—30 мин, фильтруют, охлаждают смесью ацетона и сухого льда до -40÷-50°C, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из петroleйного эфира (т. кип. 70°C). Выход димера бис(трифторметил)глюкетена 12 г (78%); т. пл. 83,5—84,5°C [61], 85°C [60].

Бис(трифторметил)глюкетен [60]. Кварцевую трубку длиной 50—70 см и диаметром 0,8—1,0 см прогревают в трубчатой печи до 650—700°C. Димер бис(трифторметил)глюкетена медленно в токе инертного газа подают в зону нагрева. Бис(трифторметил)глюкетен собирают в два последовательно соединенных приемника, охлажденных до 0°C. Бис(трифторметил)глюкетен может длительное время храниться в стеклянной таре, не претерпевая заметной димеризации, однако даже следы реагентов основного характера вызывают быструю димеризацию.

Примечание. Перфторизобутилен красновато-лиловат. При работе с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.

N-ФЕНИЛБИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)КЕТЕНИМИН



Мол. масса 253

N-Фенилбис(трифторметил)кетенимин — светло-желтая жидкость. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 70—71°C при 14 мм рт. ст. [65], 77—78°C при 18 мм рт. ст. [66].

Методы получения

N-Фенилбис(трифторметил)кетенимин получают дегидрофторированием N-фенил-2-гидроперфторизобутилмина под действием сдвига калия (выход 90%) (примечание 1) [65], взаимодействием перфторизобутилена с анилином в присутствии каталитических количеств триэтилмина (выход 90%) [65] или с трифенилфосфин-фениламином (выход 34%) [67], а также действием N,N'-дифениламиносульфурана на бис(трифторметил)глюкетен (выход 38%) [66].

Описание синтеза

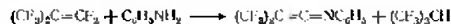
I. Дегидрофторирование N-фенил-2-гидроперфторизобутилимида



N-Фенил-2-гидроперфторизобутиленимид. В четырехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью эфира и сухого льда, помещают 40 мл абсолютного эфира. Колбу охлаждают до $-8 \div -10^\circ\text{C}$, конденсируют в нее 22 г (0,11 моль) перфторизобутиленима (примечание 2), добавляют несколько капель пиридина и постепенно, при перемешивании прибавляют раствор 4,65 г (0,05 моль) свежеперегнанного ангидрида в 20 мл абсолютного эфира с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала $+5^\circ\text{C}$. При этой температуре смесь перемешивают в течение 1 ч и затем выдерживают 2,5–3 ч при комнатной температуре. Летучие продукты реакции (примечание 3) и эфир отгоняют на ректификационной колонке, а остаток перегоняют в вакууме. Выход N-фенил-2-гидроперфторизобутиленима 12,7 г (93%); т. кип. 68–69°C при 18 мм рт. ст.

N-Фенилбис(трифторметил)кетенимин. В колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают раствор 13,65 г (0,05 моль) N-фенил-2-гидроперфторизобутиленима в 50 мл абсолютного эфира и постепенно, при постоянном перемешивании и охлаждении ледяной водой прибавляют 14,2 г (0,25 моль) порошкообразного КОН. Реакционную массу перемешивают 1,5–2 ч при комнатной температуре (контроль готовности реакции осуществляют методом ГЖХ). По окончании реакции осадок отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром, который затем объединяют с фильтратом и перегоняют. Получают 11,4 (90%) N-фенилбис(трифторметил)кетенимина; т. кип. 70–71°C при 14 мм рт. ст.

II. Взаимодействие перфторизобутиленима с ангидридом



В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ангидрида и сухого льда, помещают 50 мл абсолютного эфира и 0,1–0,2 мл триэтилалюмина. Колбу охлаждают ледяной водой, конденсируют в нее 20 г (0,1 моль) перфторизобутиленима (примечание 2) и постепенно, при постоянном перемешивании, не снимая охлаждения, прибавляют раствор 3 г (0,032 моль) свежеперегнанного ангидрида в 10 мл эфира. По окончании прибавления раствора дают отстояться до комнатной температуры и выдерживают 2,5–3 ч. Затем летучие продукты реакции и эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Получают 7,3 г (90%) N-фенилбис(трифторметил)кетенимина; т. кип. 70–71°C при 14 мм рт. ст.

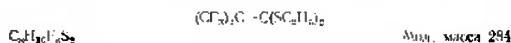
Примечания

1. Эта реакция может быть использована при получении N-алкилкетениминов.

2. Перфторизобутиленим представляет опасность. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.

3. Перфторизобутиленим выступает в роли дегидрофторированного агента, образуя моноперфторизобутиленим.

S,S-ДИЭТИЛАЦЕТАЛЬ БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)ТИОКЕТЕНА

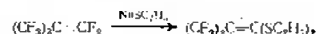


S,S-Диэтилацеталь бис(трифторметил)тиокетена — светлая жидкость с удлинением складываемым знаком. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 85–86°C при 10 мм рт. ст., d_4^{20} 1,4513, d_4^{25} 1,3464 [41].

Методы получения

S,S-Диэтилацеталь бис(трифторметил)тиокетена получают взаимодействием перфторизобутиленима с суспензией этилнатрия в эфире (выход 47%) [44].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, газовой трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ангидрида и сухого льда, помещают 24,5 г (0,3 моль) этилнатрия (примечание 1), 70 мл абсолютного эфира и при интенсивном перемешивании постепенно вводят 40 г (0,2 моль) перфторизобутиленима (примечание 2). Реакционную смесь перемешивают в течение 30 мин, затем эфирный раствор фильтруют, легкорастворимые вещества и эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Получают 19,9 г (41%) S,S-диэтилацеталь бис(трифторметил)тиокетена; т. кип. 85–86°C при 10 мм рт. ст., d_4^{20} 1,4513.

Анализом из перфторизобутиленима и бис(трифторметил)тиокетена получают S,S-диэтилацеталь бис(трифторметил)тиокетена (т. кип. 120°C при 10 мм рт. ст., d_4^{20} 1,4580, выход 45%); [41]

Примечания

1. Для удлинения складываемого знака этилнатрий сушат при 120°C в вакууме масляной пласки.

2. Перфторизобутиленим представляет опасность. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.

1,1-БИС(ДИМЕТИЛАМИНО)-2,2-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)ЭТИЛЕН



$C_8H_{12}F_6N_4$

Мол. масса 250

1,1-Бис(диметиламино)-2,2-бис(трифторметил)этилен - белое кристаллическое вещество. Хорошо растворим в полярных органических растворителях (эфир, тетрагидрофуран, диметилформамид), ограниченно растворим в насыщенных и ароматических углеводородах. Т. пл. 69–71 °C (из CCl_4), т. кип. 75–80 °C при 6 мм рт. ст. [68].

Методы получения

1,1-Бис(диметиламино)-2,2-бис(трифторметил)этилен получают аминированием перфторизобутилена диметиламином в эфире (выход 50%) [68].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, газовой трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, помещают раствор 18 г (0,4 моль) безводного диметиламина в 100 мл абсолютного эфира. Колбу охлаждают смесью ацетона и сухого льда до -30–50 °C и при интенсивном перемешивании в реакционную смесь постепенно вводят 20 г (0,1 моль) перфторизобутилена (примечания 1, 2). Затем реакционную массу перемешивают до достижения комнатной температуры и выдерживают в течение 3 дней. Выпавший осадок отфильтровывают, фильтрат для более полного отделения гидрофторида триэтиламина выдерживают ночь при 0–5 °C, вновь отфильтровывают, эфир улетучивают и остаток перекристаллизовывают из CCl_4 . Выход 1,1-бис(диметиламино)-2,2-бис(трифторметил)этилена 12,5 г (50%); т. пл. 69–71 °C; т. кип. 75–80 °C при 6 мм рт. ст.

Реакция перфторизобутилена с пиперидином (–8–0 °C, без растворителя) приводит к 1,1-бис(диизопропило)-2,2-бис(трифторметил)этилену [1, пл. 83–85 °C (из гексана); выход 68%] [68]. Диметилдиаминперфторизобутилен взаимодействует с циклопентадиеном в эфире (запахающая ампула, 50 °C), давая 1-диметиламино-1,1-диизопропило-2,2-бис(трифторметил)этилен (т. пл. 28–30 °C, т. кип. 90–94 °C при 13 мм рт. ст., выход 68%) [68]. Аналогично из (N-перфторизобутил)пиперидина и диметилциклопентадиена (запахающая ампула, комнатная температура) получают 1-диметиламино-1-пиперидино-2,2-бис(трифторметил)этилен (т. кип. 109–110 °C при 4 мм рт. ст., d_4^{20} 1,4508, выход 85%) [68].

Примечания

1. Перфторизобутилен чрезвычайно токсичен. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо вытягиваемом вытяжном шкафу.
2. Газоводная трубка должна быть достаточно большого диаметра; в противном случае она может забиться гидрофторидом диметиламина.

НИТРИЛ ПЕРФТОР(β,β-ДИМЕТИЛАКРИЛОВОЙ) КИСЛОТЫ



C_3F_7N

Мол. масса 207

Нитрил перфтор(β,β-диметилакриловой) кислоты - бесцветная легкокипящая жидкость с характерным неприятным запахом. Т. кип. 47 °C [41].

Методы получения

Нитрил перфтор(β,β-диметилакриловой) кислоты получают действием цианида натрия на перфторизобутилен и диоксан в присутствии каталитических количеств воды (выход 40%) [41].

Описание синтеза



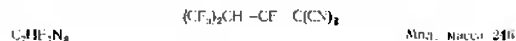
В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, помещают 70 мл абсолютного диоксана и 3–5 капель воды (примечание 1). Колбу охлаждают до 3–5 °C и конденсируют в нее 35 г (0,175 моль) перфторизобутилена (примечание 2). Смесь дают отогреться до начала плавления диоксана и при интенсивном перемешивании (примечание 3) постепенно прибавляют 9,8 г (0,2 моль) сухого цианида натрия (примечание 4). Реакционной смеси дают отогреться до комнатной температуры. При этом начинается экзотермическая реакция; реакционную колбу необходимо охлаждать, не допуская образования флегмы в обратном холодильнике. По окончании реакции массу выливают в воду, вышвыриваемое масло отселяют и перегоняют над концентрированной H_2SO_4 . Повторной перегонкой над H_2SO_4 получают 13,6 г (38%) нитрила перфтор(β,β-диметилакриловой) кислоты; т. кип. 47 °C.

Аналогично из этилперфторизобутиленового эфира [16, с. 49] получают нитрил α-этоксиперфтор(β,β-диметилакриловой) кислоты (т. кип. 130 °C, d_4^{20} 1,3558; выход 38%) [41].

Примечания

1. Большое количество воды или использование плохо высушенного растворителя приводят к гидролизу перфторизобутилена.
2. Перфторизобутилен чрезвычайно токсичен. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.
3. Желательно использовать минимальную мешалку, которая разбивала бы плавающие диоксан и позволяла получать однородную суспензию $NaCN$ и реакционной смеси при температуре не выше 10 °C.
4. Для удаления следов влаги $NaCN$ нагревают в вакууме масляного насоса при 110–120 °C.

2.4.4.4-ТЕТРАФТОР-1,1-ДИЦИАНО-3-(ТРИФТОРМЕТИЛ)БУТЕН-1

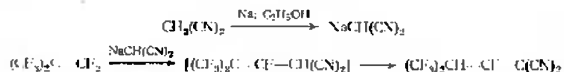


2,4,4,4-Тетрафтор-1,1-дициано-3-(трифторметил)бутен-1 — бесцветное кристаллическое вещество, постепенно желтеющее при хранении; в аэрозольном состоянии вызывает раздражение верхних дыхательных путей. Т. кип. 139–140 °С (примечание 1) [69].

Методы получения

2,4,4,4-Тетрафтор-1,1-дициано-3-(трифторметил)бутен-1 получают действием натриевой соли динитрила малоновой кислоты на перфторизобутилен (выход 49%) [69].

Описание синтеза



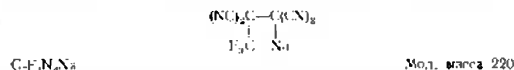
Натриевая соль динитрила малоновой кислоты. К раствору этилата натрия, полученного из 23 г (1 моль) натрия и 30 мл абсолютного этилового спирта, прибавляют 66 г (1 моль) динитрила малоновой кислоты и после непродолжительного перемешивания (8–10 мин) отгоняют спирт в вакууме сначала водоструйного, а затем масляного насоса. Для удаления следов спирта колбу нагревают на кипящем пламени (110–120 °С) при 1–2 мм рт. ст. Получают светло-желтый порошок натриевой соли динитрила малоновой кислоты. Выход количественный.

2,4,4,4-Тетрафтор-1,1-дициано-3-(трифторметил)бутен-1 [69]. В колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, помещают 60 мл абсолютного эфира. Колбу охлаждают до 10 °С, конденсируют в нее 17 г (0,085 моль) перфторизобутилена (примечание 2), дают отогреться до комнатной температуры и при непрерывном перемешивании постепенно прибавляют 16,4 г (0,19 моль) натриевой соли динитрила малоновой кислоты. После окончания слабощелочной реакции реакционную массу перемешивают 15–20 мин, затем фильтруют и перегоняют. Получают 9,7 г (49%) 2,4,4,4-тетрафтор-1,1-дициано-3-(трифторметил)бутена-1; т. кип. 139–140 °С.

Примечания

- 2,4,4,4-Тетрафтор-1,1-дициано-3-(трифторметил)бутен-1 кристаллизуется при комнатной температуре; т. пл. 50–55 °С (примечание 1).
- Перфторизобутилен привозят из Японии. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.

НАТРИЕВАЯ СОЛЬ 3,3,3-ТРИФТОР-1,1,2,2-ТЕТРАЦИАНОПРОПАНА



Натриевая соль 3,3,3-трифтор-1,1,2,2-тетрацианопропана — белые или розовые гигроскопичные кристаллы. Растворима в воде, в полярных органических растворителях (ацетон, тетрагидрофуран, диметилформамид). Т. пл. 207–210 °С (с разл.) [41].

Методы получения

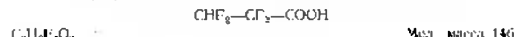
Натриевую соль 3,3,3-трифтор-1,1,2,2-тетрацианопропана получают взаимодействием гексафторпропана с цианидом натрия и ацетонитрилом (выход 59%) [41].

Описание синтеза



В трехгорную колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, газовой трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, помещают 18 г (0,37 моль) пиридина натрия, 100 мл абсолютного ацетонитрила и при охлаждении до 0–5 °С и непрерывном перемешивании постепенно вводят 8 г (0,053 моль) гексафторпропана. Реакционную массу перемешивают 20 мин, затем отфильтровывают, фильтрат разбавляют трехкратным по объему количеством абсолютного эфира, вымывая кристаллы отфильтровывают и дважды промывают абсолютным эфиром. Получают 7 г (59%) натриевой соли 3,3,3-трифтор-1,1,2,2-тетрацианопропана; т. пл. 207–210 °С (с разл.).

2.2.3.3-ТЕТРАФТОРПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА*



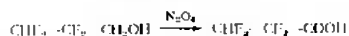
2,2,3,3-Тетрафторпропионовая кислота — бесцветная прозрачная жидкость. Хорошо растворима в воде и обычных органических растворителях. Т. кип. 132–134 °С, 136–137 °С [70].

Методы получения

2,2,3,3-Тетрафторпропионовую кислоту получают окислением 2,2,3,3-тетрафторпропилового спирта оксидом азота (выход 91,5%) или хромовой ангидридом [70].

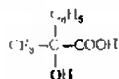
* Методика предложена М. Бараманом.

Описание синтеза



В кипящий автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл помещают 40 г (0,27 моль) 2,2,3,3-тетрафторпропилового спирта, 28 г (0,362 моль) оксидов азота и нагревают при 65–70°C в течение 10 ч. По окончании нагревания автоклав охлаждают до комнатной температуры, газообразные продукты реакции удаляют через пентиль, автоклав вскрывают и содержимое переносят в прибор для перегонки. Фракционированном реакционной массы выделяют фракцию, кипящую в интервале 128–130°C. Повторной перегонкой из равного объема концентрированной H_2SO_4 получают 37 г (91,5%) 2,2,3,3-тетрафторпропионовой кислоты; т. кип. 132–134°C.

ТРИФТОР-2-ОКСИ-2-ФЕНИЛПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА



$\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_4$

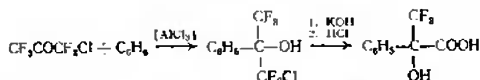
Мол. масса 220

Трифтор-2-оксн-2-фенилпропионовая кислота — белое кристаллическое вещество. Растворима в обычных органических растворителях. Т. пл. 110°C [71], 110,5–111°C [72].

Методы получения

Трифтор-2-оксн-2-фенилпропионовую кислоту получают окислением пентафтор-1-хлор-2-фенилпропанола-2 водной щелочью при нагревании (выход 75%) [71].

Описание синтеза

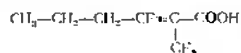


Пентафтор-1-хлор-2-фенилпропанола-2 [46, 71]. В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, газонитридной трубкой, термометром и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, помещают 30 мл абсолютного бензола, 0,5 г AlCl_3 и при перемешивании вводят 15 г (0,082 моль) пентафторхлорэтона, охлаждая при этом колбу так, чтобы температура смеси не превышала 15°C. Реакционную массу перемешивают в течение 0,5 ч, затем промывают водой, органический слой высушивают над MgSO_4 . Бензол отгоняют, остаток перегоня-

ют в вакууме. Получают 14,2 г (66,3%) пентафтор-1-хлор-2-фенилпропанола-2; т. кип. 90°C при 30 мм рт. ст. [71], 190°C при 760 мм рт. ст. [46].

Трифтор-2-оксн-2-фенилпропионовая кислота [71]. В колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 5,2 г (0,02 моль) пентафтор-1-хлор-2-фенилпропанола-2 и раствор 4,48 г (0,08 моль) KOH в 70 мл воды. Реакционную смесь кипятят при перемешивании в течение 3 ч. По окончании нагревания реакционную массу подкисляют HCl до достижения слабощелочной среды и экстрагируют эфиром. Эфирную вытяжку высушивают над MgSO_4 , эфир упаривают, остаток перекристаллизовывают из гексана. Получают 3,3 г (75%) трифтор-2-оксн-2-фенилпропионовой кислоты; т. пл. 110°C.

3-ФТОР-2-ТРИФТОРМЕТИЛГЕКСЕН-2-ОВАЯ КИСЛОТА*



$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_4\text{O}_2$

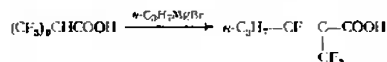
Мол. масса 200

3-Фтор-2-трифторметилгексен-2-овая кислота — бесцветная жидкость с резким запахом. Растворима в обычных органических растворителях, ограниченно растворима в воде. Т. кип. 98–101°C при 10 мм рт. ст., d_4^{20} 1,3930, d_4^{25} 1,3153.

Методы получения

3-Фтор-2-трифторметилгексен-2-овую кислоту получают взаимодействием α -гидроперфторизомасляной кислоты с *n*-пропиламинбромидом (при соотношении реагентов 1:3) (выход 45%).

Описание синтеза



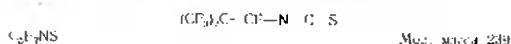
В колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, капелевой воронкой и обратным холодильником, помещают раствор 19,6 г (0,1 моль) α -гидроперфторизомасляной кислоты [16, с. 44] в 40 мл абсолютного эфира и при перемешивании добавляют по каплям в течение 1 ч раствор *n*-пропиламинбромид (0,3 моль), приготовленного из 7,5 г Mg и 37 г *n*-пропиламинбромид, в 200 мл эфира, охлаждая при этом реакционную массу так, чтобы температура ее не превышала 20°C. По окончании прибавления реагента Гриньяра смесь кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч, затем

* Методика предложена В. Л. Исаевым, Р. Н. Стерлиным и Н. В. Савиным.

промывают 10%-ной H_2SO_4 , эфирный слой отделяют, водный слой трижды экстрагируют эфиром, эфирные растворы объединяют, сушат над $MgSO_4$ и перегоняют. Выход 3-фтор-2-трифторметилгексин-2-ой кислоты 9 г (45%); т. кип. 98—101°C при 10 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3930.

Аналогично из оксидио-перфторгексаметиловой кислоты и перфторгексаметилового спирта получают 2-трифтор-1,1,2,2-тетрафтор-2-ой кислоту. Т. кип. 127—130°C при 10 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4295, d_4^{20} 1,1876, выход 35%.

ПЕРФТОРИЗОБУТЕНИЛДИЗОЦИАНАТ



Перфторизобутилендиизоцианат — бесцветная жидкость с резким неприятным запахом. Т. кип. 108°C, n_D^{20} 1,4222, d_4^{20} 1,5640 [73].

Методы получения

Перфторизобутилендиизоцианат получают взаимодействием перфторизобутилена с тиоцианатом калия и бензонитрилом (выход 66%) [73].

Описание синтеза

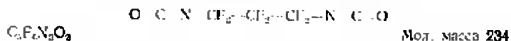


В трехгорлую колбу емкостью 100 мл. с обратным холодильником, охлажденным смесью ацетона и сухого льда, помещают 9,8 г (0,1 моль) сухого тиоцианата калия, 35 мл абсолютного бензонитрила и при перемешивании медленно вводят 16 г (0,08 моль) перфторизобутилена (см. примечание). После перемешивания в течение 30 мин реакционную смесь переносит на ректификационную колонку. Выход перфторизобутилендиизоцианата 12,5 г (66%); т. кип. 108°C, n_D^{20} 1,4222.

Взаимодействием перфтор-2-алколенов с O_2 -дигидразидоформатами калия получают перфторметилалкилодиизоцианат; т. кип. 3,5°C [73], 5,0°C [39, 74]; выход 46%.

Примечание. Перфторизобутилен чрезвычайно токсичен. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хороших защитных условиях.

ПЕРФТОРТРИМЕТИЛЕНДИЗОЦИАНАТ

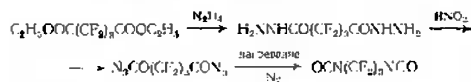


Перфтортриметендиизоцианат — бесцветная жидкость с резким неприятным запахом, растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 84—85°C [75], 64—65°C [76].

Методы получения

Перфтортриметендиизоцианат получают разложением диазида перфторглютаровой кислоты, синтезируемого нитрозированием дигидразида перфторглютаровой кислоты (выход 72%) [75] или реакцией дихлорангидрида перфторглютаровой кислоты с триметилендиамином (выход 79%) [76].

Описание синтеза



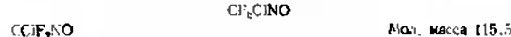
Дигидразид перфторглютаровой кислоты [77]. К раствору 9 г (0,03 моль) диэтилового эфира перфторглютаровой кислоты в 25 мл абсолютного спирта добавляют при перемешивании 3 г (0,06 моль) гидразингидрата. Смесь перемешивают 1—1,5 ч при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают. Выход дигидразида перфторглютаровой кислоты 7,4 г (85%); т. пл. 168—169°C (из спирта).

Аналогично получают дигидразид перфтордипиновой кислоты (т. пл. 188—189°C (из спирта)), дигидразид перфторсебациновой кислоты (т. пл. 202—204°C (из спирта)), дигидразид перфтордесилади-ди-трифтороуксусной кислоты (т. пл. 282—285°C).

Перфтортриметендиизоцианат. К раствору 2,7 г (0,01 моль) дигидразида перфторглютаровой кислоты и 3,5 мл концентрированной HCl в 15 мл воды добавляют 30 мл л-ксилола и при охлаждении до 0—5°C в постоянном перемешивании медленно прибавляют раствор 2,8 г (0,04 моль) $NaNO_2$ в 5 мл воды с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 5—8°C. После смешения реагентов смесь продолжают перемешивать при той же температуре в течение 2 ч, затем кислотный слой отделяют, промывают раствором $NaHCO_3$ и водой, высушивают над $MgSO_4$, затем над металлическим натрием. Полученный кислотный раствор диазида перфторглютаровой кислоты нагревают в атмосфере азота при 90—130°C. После окончания выделения азота реакционную массу порежняют. Выход перфтортриметендиизоцианата 1,7 (72%); т. кип. 84—85°C.

Аналогично получают перфтортриметендиизоцианат; т. кип. 105—106°C, выход 78% [76].

ДИФТОРХЛОРНИТРОЗОМЕТАН



Дифторхлорнитрозометан — газ голубого цвета. Т. кип. —36°C [78].

Методы получения

Дифторхлорнитрозометан получают декарбоксилированием дифторнитроуксусной кислоты в присутствии концентрированной соляной кислоты (выход 27%) [78].

Описание синтеза



К водному раствору дифторнитроуксусной кислоты, полученному после прамывания реакционной смеси и синтезе трифтор-1-хлор-1-нитрозо-2-нитроэтана (см. с. 59), добавляют 10 мл концентрированной HCl и осторожно нагревают с обратным холодильником, соединенным через промывную склянку с водой с ловушкой, охлаждаемой смесью ацетона и сухого льда. По окончании выделения синего газа в ловушке собирается 4,5 г (27%) дифторхлорнитрозометана (см. примечание); т. кип. -36 °C [78, 79].

Примечание. Дифторхлорнитрозометан токсичен. Все работа с этим веществом необходимо проводить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу.

ГЕКСАФТОР-2-ХЛОР-2-НИТРОЗОПРОПАН



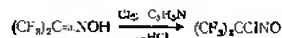
Мол. масса 215,5

Гексафтор-2-хлор-2-нитрозопропан — легколетучая синяя жидкость. Т. кип. 22 °C [80].

Методы получения

Гексафтор-2-хлор-2-нитрозопропан получают хлорированием оксима гексафторацетона (выход 98,2%) [80].

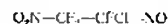
Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную газовойводной трубкой, капельной воронкой и обратным холодильником, который соединен с ловушкой, охлаждаемой смесью ацетона и сухого льда, помещают 4,8 г (0,0265 моль) оксима гексафторацетона [16, с. 40] и 10 мл абсолютного эфира. Колбу охлаждают смесью ацетона и сухого льда, вводят 3,1 г (2 мл; 0,042 моль) хлора, а затем при периодическом встряхивании прибавляют раствор 5 г (0,065 моль) абсолютного пиридина в 5 мл эфира. После этого температуру

смеси постепенно доводят до комнатной, образовавшееся нитрозо-соединение (вместе с эфиром) отгоняют в вакууме в ловушку, а затем дважды перегоняют из концентрированной H₂SO₄ на ректификационной колонке с головкой низкотемпературной конденсации. Выход гексафтор-2-хлор-2-нитрозопропана 5,6 г (98,2%); т. кип. 22 °C.

ТРИФТОР-1-ХЛОР-1-НИТРОЗО-2-НИТРОЭТАН



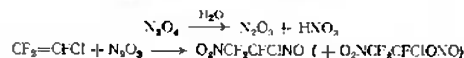
Мол. масса 192,5

Трифтор-1-хлор-1-нитрозо-2-нитроэтан — легколетучая синяя жидкость. Т. кип. 0 °C при 33 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3560, d_4^{20} 1,5952 [81]; т. кип. 57 °C, n_D^{20} 1,3360, d_4^{20} 1,557 [82]; т. кип. 10—12 °C при 90 мм рт. ст., n_D^{20} 1,349, d_4^{20} 1,5494 [83].

Методы получения

Трифтор-1-хлор-1-нитрозо-2-нитроэтан получают взаимодействием трифторхлорэтилена с влажной двуокисью азота (выход 61%) [81], газовой реакцией трифторхлорэтилена с азотистым ангидридом (выход 61%) [82], а также при реакции окиси азота с трифторхлорэтиленом под давлением (выход 3%) [83].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, газовойводной трубкой и обратным холодильником, помещают раствор 10 мл влажной N₂O₄ в 50 мл тетрахлорэтана и при перемешивании пропускают трифторхлорэтилен до исчезновения паров окиси азота над реакционной смесью. Затем смесь дважды промывают холодной водой порциями по 20—25 мл, органический слой отделяют, встряхивают с концентрированной H₂SO₄, отгоняют трифтор-1-хлор-1-нитрозо-2-нитроэтан при пониженном давлении (20—30 °C при 40—30 мм рт. ст.) в ловушку, охлаждаемую смесью ацетона и сухого льда, и повторно перегоняют на ректификационной колонке с головкой низкотемпературной конденсации. Выход трифтор-1-хлор-1-нитрозо-2-нитроэтана 39 г (61%); т. кип. 0 °C при 33 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3560.

БИС (ТРИФТОРМЕТИЛ) ДИАЗОМЕТАН



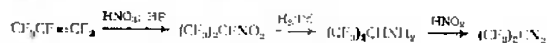
Мол. масса 178

Бис(трифторметил)диазометан — легкокипящая зеленоватожелтая жидкость. Т. кип. 14 °C [84], 12—13 °C [85].

Методы получения

Бис(трифторметил)диазометан получают диазотированием гексафторизопропиламина (выход 48,5%) [84] или окислением гидратона гексафторацетона тетраацетатом свинца [85].

Описание синтеза



Гексафтор-2-нитропропан [86]. В плоскодонный реактор емкостью 250 мл, охлажденный смесью ацетона и сухого льда до -50°C , помещают 110 г (5,5 моля) безводного HF (см. примечание), 33 г (36 мл; 0,8 моля) безводной HNO_3 (d 1,52) и 44 г (0,3 моля) гексафторизопропиламина. Автоклав закрывают и встряхивают в течение 8 ч при 70°C . По окончании реакции автоклав охлаждают жидким азотом до -100°C , вскрывают, промывают стенки от продуктов коррозии, снова закрывают и выпускают газ в газометр. Медленно подогреть при этом автоклав до 50°C . Выделившиеся газообразные продукты реакции конденсируют в ловушку, охлаждаемую смесью ацетона и сухого льда, и переносит на ректификационной колонке с подогревом выхлещенной температурой конденсации. Получают 12,6 г нитрогексафторизопропила, 3 г гексафтор-2-нитропропана и 37 г (60% на теоретический) в реакцию гексафторпропила гексафтор-2-нитропропана; т. кип. 17°C .

Гексафторизопропиламин [87]. В стальной автоклав емкостью 250 мл, снабженный манометром, помещают 27,9 г (0,13 моля) гексафтор-2-нитропропана, 10 мл метанола и 0,1 г натриевой черной. Автоклав охлаждают смесью ацетона и сухого льда, продувают водородом, доводят давление водорода до 120 кгс/см² и нагревают при постоянном встряхивании при 70°C в течение 10 ч. Затем автоклав охлаждают смесью ацетона и сухого льда, доводят давление до атмосферного, автоклав вскрывают и реакционную смесь помещают в прибор для перегонки. Ректификацией смеси выделяют фракцию, кипящую в интервале $55-70^\circ\text{C}$. К полученному диестилату при охлаждении ледяной водой добавляют 25 мл 40%-ного раствора HCl в метаноле и отгоняют метанол в вакууме. Выход гидрохлорида гексафторизопропиламина 18,3 г (70%); бесцветные, чрезвычайно легко возгоняющиеся кристаллы.

Бис(трифторметил)диазометан [84]. К смеси 60 мл хлорекса, 1,5 г (0,022 моля) NaNO_2 и 5 мл воды при -5 до -10°C и энергичном встряхивании прибавляют небольшими порциями раствор 4 г (0,02 моля) гидрохлорида гексафторизопропиламина в 7 мл воды. По окончании прибавления встряхивают еще 10 мин, нижний слой отделяют и сушат его при 0°C над лавандовым CaCl_2 . Затем реакционную смесь помещают в перегонную колбу, снабженную дефлегматором и соединенную последовательно с двумя ловушками,

первую из которых охлаждают до -15°C , а вторую до -78°C , и перегоняют на водяной бане при 180-200 мм рт. ст. Во второй ловушке конденсируется 1,7 г (48,5%) бис(трифторметил)диазометана; т. кип. 14°C .

Примечание. С безводным фтористым водородом можно работать в аппаратуре из меди, стали, инертных для фторовеществ.

Даже разбавленный фтористый азот при попадании на кожу вызывает серьезные ожоги, вызывающие боли. Пары фтористого водорода раздражают дыхательные пути и слизистые оболочки.

Работу с фтористым водородом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу. Руки следует защищать плотными резиновыми перчатками, а лицо — предохранительным экраном из органического стекла. При попадании фтористого водорода на кожу пораженное место следует обмыть чистой струей холодной воды, затем из 10 мин выдержать в смеси льда и насыщенного раствора MgSO_4 . После этого пораженное место необходимо считать зараженным и обработать пастой, содержащей 10% щелочи и глицерин. Нельзя смазывать пораженное место маслом и мажками, которые обычно применяют для лечения тепловых и химических ожогов.

БЕНЗОЛАЗОПЕРФТОРИЗБУТАН



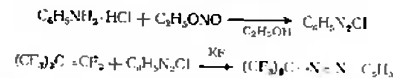
Мол. масса 324

Бензолазоперфторизобутан — подвижная жидкость желтого цвета. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 52°C при 8 мм рт. ст. [88].

Методы получения

Бензолазоперфторизобутан получают взаимодействием перфторизобутилена с безводным хлористым бензилдиазонием в присутствии фторида калия (выход 55%) [88].

Описание синтеза



Безводный хлористый бензилдиазоний [89]. В смеси 30 мл ледяной уксусной кислоты и 30 мл абсолютного очищенного от перекисей диоксида суспендируют 5 г гидрохлорида аммония. Полученную суспензию охлаждают в смеси льда и поваренной соли и пропускают в нее этилнитрит до полного растворения соли аммония (выбросок этилнитрита определяют по характерной бужажке). Смесь дают нагреться до комнатной температуры и сразу добавляют соль фенилдиазония в виде тонких белых кристаллов. Продукт реакции отфильтровывают и диалкизи при помощи абсолютного диоксида порциями по 25 мл (примечание 1).

Бензилазоперфторизобутан [88]. В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, газовойводной трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, помещают 1,5 г (0,026 моль) свежепрокаленного токилмаглического KF, 30 мл абсолютного диметилформамида и при интенсивном перемешивании вводят 4,81 г (0,024 моль) перфторизобутилена (примечание 2). Затем через резиновый переход медленно, не прекращая перемешивания, добавляют 3,2 г (0,0228 моль) безводного хлористого фенилдиазония. По окончании экзотермической реакции реакционную массу выливают в воду, экстрагируют эфиром, эфирный слой отделяют и высушивают над CaCl_2 , затем эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Выход бензилазоперфторизобутана 4,1 (55%); т. кип. 52°C при 8 мм рт. ст.

Аналогично из тексафторирония и хлористого фенилдиазония получают бензилазоперфторизобутан (т. кип. 46°C при 8 мм рт. ст.) [88], перфторизобутилен в этих же условиях образует бензилазоперфторизобутан (т. кип. 46°C при 4,5 мм рт. ст.) [88].

Примечания

1. Сухой хлористый фенилдиазоний весьма взрывоопасен, поэтому все операции с этим веществом необходимо проводить с соблюдением мер предосторожности, обычных для работ со взрывчатыми веществами.

2. Перфторизобутилен чрезвычайно токсичен. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.

ПЕРФТОР(2-МЕТИЛПРОПАН)ДИОЛ-2 (ПЕРФТОР-ТРЕТ-БУТИЛМЕРКАПТАН)



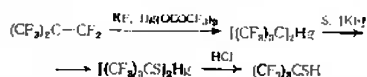
Мол. масса 252

Перфтор(2-метилпропан)диол-2 — белое чрезвычайно летучее кристаллы с резким неприятным запахом. Т. пл. 63,5—64°C [90].

Методы получения

Перфтор(2-метилпропан)диол-2 получают обработкой соответствующего диола ртути соляной кислотой (выход 92%) [90].

Описание синтеза



Бис(перфтор-трет-бутил)ртути. В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, газовойводной трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, помещают 17 г (0,04 моль) трифторацетата ртути (примечание 1), 7 г

(0,12 моль) свежепрокаленного порошкообразного KF, 30 мл абсолютного диметилформамида и при интенсивном перемешивании постепенно вводят 15 г (0,08 моль) перфторизобутилена (примечание 2). По окончании экзотермической реакции реакционную массу перемешивают в течение 15 мин, затем дилуируют и воду, нижний слой отделяют и перегоняют из конденсированной H_2SO_4 , собирая дилуат и охлаждаемый водой приемник. Выход бис(перфтор-трет-бутил)ртути 19 г (80%); т. пл. 64—65°C (примечание 3).

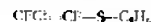
Бис(перфтор-трет-бутил)ртути (перфтор-трет-бутилмеркаптан) [90]. В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 19,1 г (0,03 моль) бис(перфтор-трет-бутил)ртути, 6,1 г (0,18 моль) серы, 1 г (0,017 моль) свежепрокаленного токилмаглического KF, 60 мл абсолютного диметилформамида и нагревают при интенсивном перемешивании 20—25 мин при 70—80°C, при этом реакционная масса чернеет. Контроль полноты реакции осуществляют методом ЯМР ^1H (примечание 4). Затем реакционную смесь охлаждают, фильтруют, фильтрат промывают водой, вылавливая кристаллы сс-филтрирования и перекристаллизуют из тексана. Получают 17,3 г (82%) бис(перфтор-трет-бутил)ртути в виде комплекса с диметилформамидом (2:1); т. пл. 78,6—79,5°C.

Перфтор(2-метилпропан)диол-2 [90]. К 17,3 г (0,023 моль) комплекса бис(перфтор-трет-бутил)ртути с диметилформамидом прибавляют 35 мл концентрированной HCl. Смесь осторожно нагревают в вакууме подоструйного напора до полного исчезновения кристаллов диола. Летучие продукты реакции пропускают через промытую склянку с концентрированной H_2SO_4 и собирают в U-образной трубке, охлаждаемой смесью ацетона и сухого льда. Выход перфтор(2-метилпропан)диола-2 11,4 г (92%).

Примечания

1. О получении трифторацетата ртути см. с. 73.
2. Перфторизобутилен чрезвычайно токсичен. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.
3. Бис(перфтор-трет-бутил)ртути чрезвычайно летуча; ее пары токсичны. Работать с этим веществом следует только в вытяжном шкафу, руки при этом надо тщательно мыть.
4. Сигнал бис(перфтор-трет-бутил)ртути (синлет, $\delta = 21,4$ мдм $^{-1}$ от CF_3COOH , $J_{\text{H-F}} = 145$ Гц) исчезает в комплексе с сс-филтрином (синлет, $\delta = 10$ мдм $^{-1}$ от CF_3COOH).

1,2-ДИФТОР-2-ХЛОРВИНИЛЭТИЛСУЛЬФИД



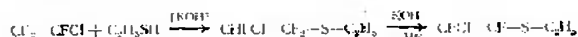
Мол. масса 158,45

1,2-Дифтор-2-хлорвинилэтилсульфид — прозрачная подвижная жидкость. Т. кип. 106—107°C, n_D^{20} 1,4085, d_4^{20} 1,282 [91].

Методы получения

1,2-Дифтор-2-хлорвинилэтилсульфид получают дефторированием 1,1,2-трифтор-2-хлордиэтилсульфида сухой щелочью [91].

Описание синтеза



1,1,2-Трифтор-2-хлордиэтилсульфид. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 100 мл вносят 17 г (0,15 моль) трифторхлорэтилена, 7 г (0,11 моль) этилцианола и 0,3 г (0,007 моль) KOH. Автоклав нагревают при 115–125°C в течение 6 ч. После отгонки непереработанного трифторхлорэтилена реакционную массу промывают водной щелочью и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат над MgSO_4 , эфир отгоняют, а остаток перегоняют. Выход 1,1,2-трифтор-2-хлордиэтилсульфида 16,0 г (80%); т. кип. 120°C.

1,2-Дифтор-2-хлорвинилэтилсульфид. В колбу емкостью 30 мл, снабженную дефлегматором, вносят 10 г 1,1,2-трифтор-2-хлордиэтилсульфида и 6,5 г сухого KOH. Смесь нагревают при 120–130°C с одновременной отгонкой образующегося 1,2-дифтор-2-хлорвинилэтилсульфида. После который перегонки выход 1,2-дифтор-2-хлорвинилэтилсульфида составляет 8 г (90%); т. кип. 106–107°C.

ЭТИЛПЕРФТОРИЗОВУТЕНИЛСУЛЬФИД



Мол. масса 246

Этилперфторизобутилсульфид — бесцветная подвижная жидкость со слабым сладковатым запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 66°C при 88 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3759, d_4^{20} 1,4193 [44].

Методы получения

Этилперфторизобутилсульфид получают взаимодействием перфторизобутилсульфида с этилцианолатом натрия в эфире при 5–6°C (выход 55%) [44].

Описание синтеза



В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, при охлаждении до –30°C помещают 20 г (0,1 моль) перфторизобутилсульфида (примечание 1), 50 мл абсолютного эфира и при интенсивном перемешивании постепенно прибавляют 8,5 г (0,1 моль) этилцианола натрия (примечание 2) с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не пре-

вышала 5–6°C (реакционную колбу периодически охлаждают в ледяной бане). После прибавления тиоциста массу перемешивают в течение 1,5 ч. Затем эфирный раствор фильтруют, эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Выход этилперфторизобутилсульфида 13,3 г (55%); т. кип. 66°C при 80 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3759.

Аналогично из перфторизобутилсульфида и 4-бутантиоля натрия получают и бутилперфторизобутилсульфид (т. кип. 80–85°C при 50 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3970; выход 48%) [44]; из перфтороизопена и этилцианола натрия (автоклав, эфир, 20°C) — этилперфторизобутилсульфид (т. кип. 73°C; выход 31%) [92].

Примечания

1. Перфторизобутилсульфид чрезвычайно токсичен. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.

2. Этилцианолат натрия должен быть тщательно очищен от этилцианола. Для этого полученный тиолат нагревают при 120–150°C в вакууме масляного насоса до преобразования остатков этилцианола в конденсирующуюся в ледяной охлаждающей смеси ацетона и сухого льда.

БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)ДИСУЛЬФИД



Мол. масса 202

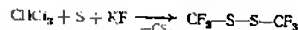
Бис(трифторметил)дисульфид — подвижная легкокипящая жидкость. Ограниченно растворим в эфире, диоксане. Диметилформамиде, лучше растворим в хлороформе, фреоне. Т. кип. 34°C [93], 35°C [94].

Методы получения

Бис(трифторметил)дисульфид получают нагреванием трифторидметана с серой (автоклав, 260°C, выход 60%) [94, 95], фторированием тиофосгена фторидом натрия в тетрагидротрифен-1,1-диоксиде (сульфолане) [96], фторированием сероуглерода лیتی-фтористым иодом при 200°C (выход 76%) [97], взаимодействием хлороформа с серой и фторидом калия в тетрагидротрифен-1,1-диоксиде (выход 19%) [93], а также реакцией трихлорметилсульфат-фенилбромид с фторидом калия (выход 58%) [98].

Описание синтеза

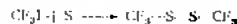
1. Взаимодействие хлороформа с серой и KF [93]



В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, который соединен с ловушкой, охлаждаемой смесью ацетона и сухого льда, помещают 13 г (0,11 моль) хлороформа, 6,5 г (0,21 моль) серы, 40 г (0,67 моль) свежепрокаленного тонкоизмельченного KF, 120 мл

сухого тетрагидрофуран-1,1-диоксида (примечание 1) и нагревают при интенсивном перемешивании при 140–150 °С в течение 20 ч. Затем обратный холодильник заменяют на выходящий холодильник Либиха и, нагревая реакционную массу до 205–215 °С, отгоняют летучие при этой температуре продукты реакции в приемник, охлаждаемый до –10 °С. Конденсат из ловушки и приемника объединяют (примечание 2) и перегоняют на ректификационной колонке. Выход бис(трифторметил)дисульфида 0,96 г (19,6%); т. кип. 34 °С (примечание 3).

II. Реакция трифторидметана с серой [93]



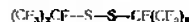
В стальной автоклаве емкостью 100 мл, помещают 2,5 г (0,08 моль) серы. Автоклав закрывают, охлаждают жидким азотом, вакуумируют, конденсируют и вводят 30 г (0,15 моль) трифторидметана и нагревают при 220 °С в течение 30 ч. Затем температуру поднимают до 265 °С и нагревают еще 24 ч. По окончании реакции жидкую часть реакционной массы помещают в пробирку для перегонки и фракционируют. Выход бис(трифторметил)дисульфида 9 г (60%) (примечание 4).

Аналогично из гексафтор-1-индопропана получают бис(гексафторпропил)дисульфид (т. кип. 123 °С; выход 53%) [99]; из тридекафтор-2-индодекана — бис(перфтор(1-метилгептил)дисульфид (т. кип. 94 °С при 8 мм рт. ст.) [100]; из октафтор-1,4-диизобутилен — перфтор(тетрагидрофуран) (т. кип. 40,7 °С; выход 80%) [101].

Примечания

1. Тетрагидрофуран-1,1-диоксид (сульфоксан) существует в растворе хлористого метилена над P_2O_5 с последующей дегидратацией и перегонкой в вакууме [102].
2. Получен 66 г смеси, содержащей по данным ЖХ, бис(трифторметил)дисульфид (15%), CS_2 (15%), CH_2S (68%) и CS_4 (2%).
3. Бис(трифторметил)дисульфид по точности анализа соответствует формуле. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.
4. Побочным продуктом этой реакции является бис(трифторметил)трисульфид (т. кип. 86,3 °С).

БИС(ПЕРФТОРИЗОПРОПИЛ)ДИСУЛЬФИД



Мол. масса 402

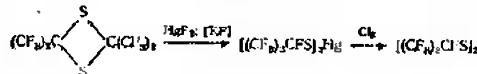
Бис(перфторизопропил)дисульфид — бесцветная подвижная жидкость. Растворим в галогенсодержащих растворителях. Т. кип. 105–107 °С [103], 119 °С при 773 мм рт. ст. [104].

Методы получения

Бис(перфторизопропил)дисульфид получают нагреванием перфторизопропильных пропановых ртуть с серой при 200 °С (выход 25%) [104], реакцией перфторизопропилоксида с серой при 240 °С

(выход 34%) [105] (примечание 1), взаимодействием гексафторпропена с серой и пентифтористой сурьмой (выход 40%) [106], а также хлорированием бис(перфторизопропилокси)ртути (перфторизопропилмеркаптата ртути) (выход 61%) [103].

Описание синтеза

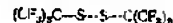


В колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и газовой трубкой, помещают 8,6 г (0,021 моль) 2,2,4,4-тетраakis(трифторметил)-1,3-динитетана [16, с. 41] (примечание 2), 11,6 г (0,049 моль) HgF_2 , 4 г (0,068 моль) свежепрокаленного KPF_6 , 50 мл абсолютного диметилформамида и перемешивают при 80–100 °С в течение 15–20 мин (примечание 3). При этом реакционная масса приобретает интенсивную черную окраску. Контроль полноты реакции осуществляют методом ЯМР ^{19}F (примечание 4). По окончании нагревания в полученный раствор при охлаждении ледяной водой пропускают 10 г (0,14 моль) Cl_2 . Затем реакционную смесь фильтруют, нижний слой фильтрата отселяют и перегоняют. Выход бис(перфторизопропил)дисульфида 5,8 г (61%); т. кип. 105–107 °С.

Примечания

1. В этих реакциях бис(гексафторизопропил)дисульфид образуется в смеси с моно-, три- и тетрадисульфидами.
2. 2,2,4,4-Тетраakis(трифторметил)-1,3-динитетан весьма токсичен. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.
3. Бис(перфторизопропилокси)ртути чрезвычайно гигроскопична; реакционную массу необходимо тщательно защищать от доступа воздуха.
4. Выход нитетана 2,2,4,4-тетраakis(трифторметил)-1,3-динитетана (сигнал, $\delta = -7,57$ м.д. от $TMSOCD_3$) повышается сигнал бис(перфторизопропил)дисульфида (дублет, $\delta = -1,8$ м.д. от CF_3COOH); сигнал CF_3 -группы трудно обнаружить вследствие его большой интенсивности и расширения в летуче, а также из-за плохого разрешения, связанного с наличием высших олигомеров твердых клатри и реакционной смеси.

БИС(ПЕРФТОР-ТРЕТ-БУТИЛ)ДИСУЛЬФИД



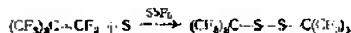
Мол. масса 502

Бис(перфтор-трет-бутил)дисульфид — бесцветная легколетучая жидкость. Т. кип. 143–145 °С [106].

Методы получения

Бис(перфтор-трет-бутил)дисульфид получают взаимодействием перфторизобутилена с серой и пентифтористой сурьмой (выход 47%) [106].

Описание синтеза



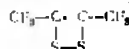
В стальной автоклав емкости 250 мл помещают 10 г (0,3 моль) мелкодисперсной серы и 97 г (0,45 моль) SbF_5 . Автоклав закрывают, охлаждают жидким азотом, вакуумируют и конденсируют в него 24 г (0,12 моль) перфторизобутилена (примечание 1). Автоклав нагревают при 100°C в течение 6 ч при постоянном качании. По окончании реакции автоклав через ловушку, охлаждаемую смесью ацетона и сухого льда, соединяют с вакуумной системой, затем нагревают до 80°C при 6-8 мм рт. ст. и конденсируют в ловушку летучие в этих условиях вещества. Газообразным продуктам дают испариться из конденсата, остаток промывают водой, сушат над $MgSO_4$ и перегоняют. Выход бис(перфтор-трет-бутил)-дисульфида 14 г (47%); т. кип. 143-145°C (примечание 2).

Анализом по элементному составу, серы и SbF_5 получают бис(перфтор-трет-бутил)-дисульфид; т. кип. 105-107°C, выход 40% [106].

Примечания

1. Перфторизобутилен чрезвычайно токсичен. Все работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.
2. Бис(перфтор-трет-бутил)-дисульфид летуч, хранит при температуре 0-5°C.

3,4-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)-1,2-ДИТНЕТЕН



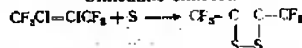
Мол. масс 226

CF_3
3,4-Бис(трифторметил)-1,2-дитнетен — желтая жидкость с резким неприятным запахом. Т. кип. 95-96°C; 39-40°C при 100 мм рт. ст. [107].

Методы получения

3,4-Бис(трифторметил)-1,2-дитнетен получают нагреванием гексафторбутена-2 с серой в присутствии мола (выход 26%) [107], нагреванием гексафтор-2,3-диолбутена-2 с серой (выход 63%) [107], а также при барботировании гексафторбутена-2 через кипящую серу (выход 80%) [107].

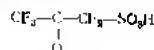
Описание синтеза



В колбу емкости 250 мл помещают 166 г (0,4 моль) гексафтор-2,3-диолбутена-2 (о получении см. с. 80), 48 г (1,5 моль)

серы и кипятят с обратным холодильником в течение 40 ч. Затем обратный холодильник заменяют на слотный дефлегматор и реакционную массу подвергают ректификации, собирая фракцию с т. кип. 92-95°C. Дистиллят охлаждают, декапitiруют с выпавшего нода, быстро встряхивают с ртутью, фильтруют и перегоняют. Выход 3,4-бис(трифторметил)-1,2-дитнетена 57 г (63%); т. кип. 95-96°C, 39-40°C при 100 мм рт. ст.

ПЕРФТОРАЦЕТОНСУЛЬФОКИСЛОТА



$C_4H_5FO_5$

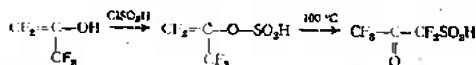
Мол. масс 228

Перфторацетонсульфокислота — бесцветная жидкость. Растворима в воде, эфирах, диметилформамиде. Т. кип. 78°C при 14 мм рт. ст. [33].

Методы получения

Перфторацетонсульфокислоту получают взаимодействием перфторпропенола-2 с хлорсульфоновой кислотой или серным ангидридом с последующей изомеризацией первоначально образующегося (перфторпропенил-2)сульфата в перфторацетонсульфокислоту при нагревании (выход 67%) [33].

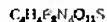
Описание синтеза



В двухгорлую колбу емкостью 10 мл, снабженную обратным холодильником и каплевой воронкой, помещают 1,6 г (0,01 моль) перфторпропенола-2 (примечание 1) и при охлаждении до 0°C постепенно прибавляют 1 г (0,008 моль) свежеперегнанной хлорсульфоновой кислоты. Смесь периодически встряхивают в течение 15 мин, затем дают отогреться до комнатной температуры и отгоняют летучие продукты в вакууме. Остаток представляет собой (перфторпропенил-2)сульфат (перфторпропенил-2)сульфат (примечание 2). (Перфторпропенил-2)сульфат нагревают в течение 1 ч на кипящей водяной бане и затем перегоняют. Выход перфторацетонсульфокислоты 1,3 г (66,7%); т. кип. 78°C при 14 мм рт. ст.

Примечания

1. О получении перфторпропенола-2 см. с. 20.
2. (Перфторпропенил-2)сульфат медленно полимеризуется в перфторацетонсульфокислоту при комнатной температуре.

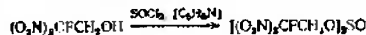
БИС(2-ФТОР-2,2-ДИНИТРОЭТИЛ)СУЛЬФИТ

Мол. масса 354

Бис(2-фтор-2,2-динитроэтил)сульфит — бесцветная жидкость. Т. кип. 100–105 °С при 0,25 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4607 [108].

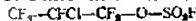
Методы получения

Бис(2-фтор-2,2-динитроэтил)сульфит получают взаимодействием 2-фтор-2,2-динитроэтанола с тионилхлоридом (выход 70%) [108].

Описание синтеза

В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещают раствор 9,26 г (0,06 моль) 2-фтор-2,2-динитроэтанола (см. примечание) в 50 мл хлористого метилена и 5,0 г (0,063 моль) пиридина и при перемешивании при 25–28 °С по каплям добавляют раствор 3,6 г (0,03 моль) тионилхлорида в 20 мл хлористого метилена. Реакционную смесь оставляют на ночь при комнатной температуре, затем промывают 2%-ным раствором H_2SO_4 (100 мл), растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Выход бис(2-фтор-2,2-динитроэтил)сульфита 6,8 г (70%); т. кип. 100–105 °С при 0,25 мм рт. ст.

Примечание. О получении фтординитроэтилсульфита см. с. 88

ГЕКСАФТОР-2-ХЛОРИПРОПИЛФТОРСУЛЬФАТ

Мол. масса 314,5

Гексафтор-2-хлорпропилфторсульфат — бесцветная жидкость с удивительным запахом. Растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т. кип. 76 °С, n_D^{20} 1,3070, d_4^{20} 1,701 [109].

Методы получения

Гексафтор-2-хлорпропилфторсульфат получают взаимодействием фторсульфата хлора с перфторпропиленом (выход 95%) [109].

Описание синтеза

В колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником и барботажной трубкой, помещают 26,9 г (0,2 моль) свежеперегнанного фторсульфата хлора (примечание 1) и медленно про-

пускают 5 л (0,22 моль) сухого перфторпропилена (примечание 2). Реакционную смесь перемешивают. Выход гексафтор-2-хлорпропилфторсульфата 54 г (95%); т. кип. 76 °С.

Примечания

1. Фторсульфат хлора (ClSO_2F) — бесцветная жидкость, т. кип. 44 °С. В присутствии следов влаги гидролизует безвредно. Энергично взаимодействует с большинством органических и неорганических веществ. Наиболее удобными растворителями для фторсульфата хлора являются нитротетралин.
2. Перфторпропилен токсичен, все работы с ним нужно проводить в вытяжном шкафу.

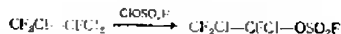
ТРИФТОР-1,2-ДИХЛОРЕТИЛФТОРСУЛЬФАТ

Мол. масса 251

Трифтор-1,2-дихлорэтилфторсульфат — подвижная бесцветная жидкость с удивительным запахом. Растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т. кип. 87–88 °С, n_D^{20} 1,3511, d_4^{20} 1,722 [110].

Методы получения

Трифтор-1,2-дихлорэтилфторсульфат получают взаимодействием фторсульфата хлора с 1,1,2-трифтортрихлорэтаном (выход 84%) [110].

Описание синтеза [110]

В трехгорлую колбу, снабженную термометром, капельной воронкой и обратным холодильником с газоотводной трубкой (примечание 1), помещают 18,75 г (0,09 моль) свежеперегнанного 1,1,2-трифтортрихлорэтана и 0,45 г (0,45 ммоль) фторсульфатной кислоты и осторожно по каплям добавляют 20,2 г (0,15 моль) фторсульфата хлора (примечание 2). Реакционную смесь выдерживают 8 ч при 45–50 °С и затем фракционируют. Выход трифтор-1,2-дихлорэтилфторсульфата 21 г (84%); т. кип. 87–88 °С.

Примечания

1. Реакция сопровождается образованием хлора. Поэтому отщепление газа должно быть направлено в соответствующие поглощающие склянки.
2. О свойствах фторсульфата хлора см. предыдущий синтез.

БИС(ТРИФТОРМЕТИЛНИО)РУТЬ (ТРИФТОРМЕТИЛМЕРКАПТИД РУТИ)

Мол. масса 402

Бис(трифторметилнио)руть — белое кристаллическое вещество с резким сладковатым запахом. Растворима в воде, в полярных ор-

ганических растворителях. Легко возгоняется при атмосферном давлении. Т. кип. 80–81°C при 21 мм рт. ст. [111], т. пл. 37,5°C [95].

Методы получения

Бис(трифторметил)ртуть получают взаимодействием бис(трифторметил)дисульфида с ртутью при УФ-облучении (выход 53%) [95], а также нагреванием сероуглерода с HgF_2 в автоклаве при 250°C (выход 70%) [111, 112].

Описание синтеза



В стальной автоклаве емкостью 1 л помещают 716 г (3 моль) HgF_2 , 455 г (6 моль) CS_2 и нагревают 4 ч при 250°C. Затем автоклав покрывают, реакционную массу отфильтровывают от сульфида ртути, сероуглерод упаривают, и низкокипящий остаток перегоняют в вакууме. Получают от 250 до 390 г бис(трифторметил)ртути (средний выход 72%); т. кип. 80–81°C при 21 мм рт. ст. (см. примечание).

Аналогично нагреванием фториста серебра с сероуглеродом в автоклаве (140°C, 12 ч) получают трифторметилсербирид серебра (выход 79%) [111].

Примечание. Бис(трифторметил)ртуть обладает весьма слабым координирующим действием, а также вызывает коррозию медноцинкового гальванизма. Ввиду малой летучести бис(трифторметил)ртути все работы с ней необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу; руки должны быть защищены резиновыми перчатками.

БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)РТУТЬ



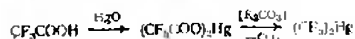
Мол. масса 838

Бис(трифторметил)ртуть — белое кристаллическое вещество с резким неприятным запахом. Умеренно летуча, растворима в воде, эфирах, диметилформамиде, бензоле. Т. пл. 163–166°C [2], 163–166°C [113] (примечание 1).

Методы получения

Бис(трифторметил)ртуть получают пиролизным разложением трифторацетата ртути в присутствии безводного поташа (выход 92,5%) [2], сублимирующей трифторметилмеркуриды амальгамой кадмия (выход 80–90%) [113], а также взаимодействием трис(трифторметил)фосфина с HgO (выход 96%) [114].

Описание синтеза



Трифторацетат ртути. В стакан емкостью 250 мл помещают 14 г (0,12 моль) трифторуксусной кислоты, 45 мл воды и при перемешивании стеклянной палочкой небольшими порциями прибавляют 12 г (0,056 моль) HgO . Смесь вытравляют на водяной бане при 50–60°C в течение 3–5 мин, затем упаривают в вакууме и остаток сушат в вакууме при 100°C; выход количественный.

Бис(трифторметил)ртуть. Смесь 4,1 г (0,03 моль) трифторацетата ртути и 10 г (0,07 моль) прокаленного K_2CO_3 тонко измельчают в ступке, затем помещают в колбу с широким охлаждаемым боковым отводом емкостью 50 мл, снабженную термометром, который должен быть погружен в реакционную смесь. Колбу соединяют с водоструйным насосом через U-образную трубку, охлаждаемую смесью ацетона и сухого льда. Смесь нагревают до 180–200°C (примечание 2). Образующаяся бис(трифторметил)ртуть сублимируется и кристаллизуется в охлаждаемом отводе и в U-образной трубке (примечание 3). Выход бис(трифторметил)ртути 10,3 г (92,5%); т. пл. 163–166°C (примечание 4).

Примечания

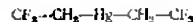
1. При бис(трифторметил)ртути выделяет сильную голубоватую бол. При попадании этого вещества на кожу возможна временная потеря чувствительности. Рекомендуется при работе с бис(трифторметил)ртутью проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу. Руки следует защищать резиновыми перчатками.

2. Нагревание колбы проводить на металлической бане.

3. Стенки и горло колбы периодически нагревают ладонями, чтобы избежать кристаллизации на них бис(трифторметил)ртути.

4. Полученная бис(трифторметил)ртуть может содержать в качестве примеси небольшое количество металлической ртути. Для очистки бис(трифторметил)ртути ее растворяют в бензоле, растворяют фтористый и бензол выпаривают.

БИС(2,2,2-ТРИФТОРЭТИЛ)РТУТЬ



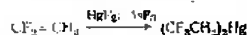
Мол. масса 366

Бис(2,2,2-трифторэтил)ртуть — белое легкое кристаллическое вещество с резким неприятным запахом. Т. пл. 40°C [115].

Методы получения

Бис(2,2,2-трифторэтил)ртуть получают присоединением HgF_2 к винилдифториду в трехфтористом мышьяке (выход 66%) [115].

Описание синтеза



В кипящей автоклав из нержавеющей стали емкостью 100 мл помещают 23,9 г (0,1 моль) HgF_2 и 15 мл AsF_3 (пригоспа-

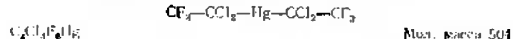
ение 1). Автоклавы закрывают, охлаждают жидким азотом, вакуумируют, конденсируют в него 19 г (0,3 моль) винилдифторида и нагревают при 100°C в течение 7 ч. По окончании нагревания автоклав охлаждают до комнатной температуры, непрореагировавший винилдифторид выпускают через вентиль, реакционную массу переносят в колбу с широким охлаждаемым боковым отводом. При небольшом вакууме отгоняют AsF_5 , а остаток нагревают при атмосферном давлении до 85–90°C, отгоняя бис(2,2,2-трифторэтил)ртуть в охлаждаемый отвод, где она кристаллизуется. Выход бис(2,2,2-трифторэтил)ртути 24,2 г (66%); т. пл. 40°C (примечание 2).

Аналогично из тетрафтороэтана получают бис(пентафторэтил)ртуть (т. пл. 505–506°C [115], 106–107°C [116]; выход 56% [115]); из трифтороэтана бис(1,2,2,2-тетрафторэтил)ртуть (т. пл. 78–79°C; выход 66%) [116]; из дифтороэтанов — бис(1,2,2,2-тетрафтор-1-хлорэтил)ртуть (т. пл. 93–96°C, выход 31%) [115] (примечание 2).

Примечания

1. Удельная AsF_5 см. с H_2 .
2. Фторалкильные соединения ртути весьма токсичны. Все работы с этими веществами следует проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу; ртуть необходимо защищать резиновыми перчатками.

БИС(2,2,2-ТРИФТОР-1,1-ДИХЛОРЕТИЛ)РТУТЬ

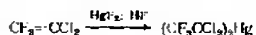


Бис(2,2,2-трифтор-1,1-дихлорэтил)ртуть — белое летучее кристаллическое вещество с резким неприятным запахом. Т. пл. 180–185°C [117].

Методы получения

Бис(2,2,2-трифтор-1,1-дихлорэтил)ртуть получают присоединением фторида ртути (II) к 2,2-дифтор-1,1-дихлорэтилену в безводном фтористом водороде в автоклаве (выход 69%) [117].

Описание синтеза



В качающийся стальной автоклав емкостью 300 мл помещают 120 г (0,5 моль) HgF_2 и 100 г безводного HF (примечание 1). Автоклав закрывают, охлаждают жидким азотом, вакуумируют и конденсируют в него 133 г (1 моль) 2,2-дифтор-1,1-дихлорэтилена. Автоклав нагревают при 100°C в течение 12 ч. По окончании нагревания реакционную массу переносят в полиэтиленовую чашку. HF дают испариться, а остаток перекристаллизовывают из хлоро-

форма. Выход бис(2,2-трифтор-1,1-дихлорэтил)ртути 150 г; т. пл. 180–185°C.

После уваривания маточного раствора получают еще 24 г бис(2,2,2-трифтор-1,1-дихлорэтил)ртути. Общий выход 174 г (69%) (примечание 2).

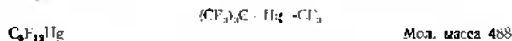
Аналогично из тетрафтороэтана получают бис(пентафторэтил)ртуть (т. пл. 105–106°C); из дифтороэтанов — бис(1,2,2,2-тетрафтор-1-хлорэтил)ртуть (т. пл. 93–95°C) [117]; из дифтороэтанов — бис(тетрафторпропил)ртуть (т. кип. 116,5°C). Выходы составляют 30–40% [117, 118] (примечание 2).

Примечания

1. HgF_2 может быть заменен HgO ; выходы продуктов при этом уменьшаются незначительно.

2. Фторалкильные соединения ртути весьма токсичны. Все работы с этими веществами следует проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу; ртуть необходимо защищать резиновыми перчатками.

ТРИФТОРМЕТИЛ(ПЕРФТОР-ТРЕТ-БУТИЛ)РТУТЬ



Трифторметил(перфтор-трет-бутил)ртуть — белое летучее кристаллическое вещество с резким специфическим запахом. Растворима в обычных органических растворителях. Т. пл. 69,5–71°C [119].

Методы получения

Трифторметил(перфтор-трет-бутил)ртуть получают взаимодействием трифторацетата трифторметилртути с перфторобутилатом в присутствии KF (выход 40%) [119].

Описание синтеза



Трифторацетат трифторметилртути [120]. Навеску трифторацетата ртути тонко измельчают и стучат и помещают в колбу с широким охлаждаемым отводом, снабженную термометром, который должен быть погружен в трифторацетат ртути. Колбу нагревают на металлической бане до 265–280°C, при этом происходит интенсивное выделение CO_2 , а образующийся трифторацетат трифторметилртути конденсируется в охлаждаемом отводе. Выход трифторацетата трифторметилртути ~90%; т. пл. 83–92°C.

Аналогично из перфторпропионата ртути получают пентафторпропионат перфторметилртути (т. кип. 113°C, при 8 мм рт. ст., т. пл. 49–51°C) [120], из перфтороктоата ртути — перфтороктоат, перфторгептилртуть (т. пл. 69,5–70°C) [120].

Трифторметил(перфтор-трет-бутил)ртуть [119]. В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, газопроводной трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью азотной и сухой льда, помещают 29 г (0,08 моль) трифторацетата трифторметилртути, 7 г (0,12 моль) свежепрокаленного порошкообразного KF, 50 мл абсолютного тетрагидрофурана и при перемешивании постепенно вводят 16 г (0,08 моль) перфторизобутилена (примечание 1). По окончании экзотермической реакции смесь выливают в воду, экстрагируют эфиром, эфир отгоняют, а остаток перегоняют на концентрированной H₂SO₄. Получают 14,7 г (40%) трифторметил(перфтор-трет-бутил)ртути; т. пл. 69,5—71°C (примечание 2).

Анализ: ат. 2-бромпропанол, шаровую трифтор-ртуть (перфтор-2-бромпропанол)ртуть (т. кип. 34,3—35°C при 4 мм рт. ст.; выход 61%) [119].

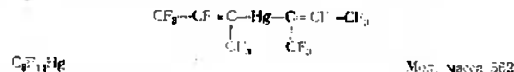
Примечания

1. Перфторизобутен чрезвычайно токсичен. Все работы с этим веществом следует проводить в хорошо вытяжном шкафу.

2. Трифторметил(перфтор-трет-бутил)ртуть следует хранить в темноте, так как на свету она медленно разлагается.

В эфирах трифторметил(перфтор-трет-бутил)ртуть легко разлагается. Особенно быстро гидролизуются триоксиды и растворы на водном характере (диметилформамид, пиридин).

БИС(ПЕРФТОР(1-МЕТИЛПРОПЕН-1-ИЛ))РТУТЬ

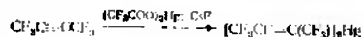


Бис(перфтор(1-метилпропен-1-ил)ртуть) бесцветная летучая жидкость с резким неприятным запахом. Растворима в эфирах, амидах, ароматических углеводородах. Т. кип. 145°C [119].

Методы получения

Бис(перфтор(1-метилпропен-1-ил)ртуть получают взаимодействием гексафторбутена-2 с трифторацетатом ртути в присутствии CsF (выход 66%) [119].

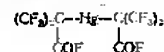
Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, газопроводной трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью азотной и сухой льда, помещают 14 г (0,03 моль) трифторацетата ртути, 13 г (0,09 моль) свежепрокаленного CsF, 40 мл абсолютного диметилформамида и при интенсивном перемешива-

нии в 4 ч вводят 1,6 г (0,07 моль) перфторбутена-2 (в получении см. с. 15). Затем смесь выливают в воду, экстрагируют эфиром, эфир отгоняют, а остаток перегоняют на концентрированной H₂SO₄. Выход бис(перфтор(1-метилпропен-1-ил)ртути (транс-изомер) 9,2 г (66%); т. кип. 145°C.

БИС(2,2,2-ТРИФТОР-1-ФТОРФОРМИЛ-1-ТРИФТОРМЕТИЛЭТИЛ)РТУТЬ (БИС(ПЕРФТОРИЗОБУТИРИЛФТОРИД)РТУТЬ)



Мол. масса 694

Бис(2,2,2-трифтор-1-фторформил-1-трифторметилэтил)ртуть — белые гигроскопические кристаллы. Растворима в эфирах, диметилформамиде. Т. кип. 72—74°C при 2 мм рт. ст. [121].

Методы получения

Бис(2,2,2-трифтор-1-фторформил-1-трифторметилэтил)ртуть получают присоединением HgF₂ к бис(трифторметил)кетону (выход 70%) [121].

Описание синтеза

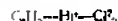


В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, газопроводной трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью азотной и сухой льда (примечание 1), помещают 17 г (0,072 моль) HgF₂, 50 мл сухого диметоксуктана и при интенсивном перемешивании постепенно вводят 22,5 г (0,126 моль) бис(трифторметил)кетона (примечание 2). По окончании экзотермической реакции в реакционную массу добавляют 10 г свежепрокаленного порошкообразного KF, перемешивают 1—2 мин, затем диметоксуктан отгоняют при 15—20 мм рт. ст., а остаток перегоняют при 2—2,5 мм рт. ст. Выход бис(2,2,2-трифтор-1-фторформил-1-трифторметилэтил)ртути 25,2 г (70%); т. кип. 72—74°C при 2 мм рт. ст.

Примечания

1. Прибор должен быть тщательно высушен и защищен от влаги воздуха.
2. Бис(трифторметил)кетон чрезвычайно гигроскопичен; в его получении и методах работы см. с. 16 и 17.

ФЕНИЛТРИФТОРМЕТИЛРТУТЬ



Мол. масса 246

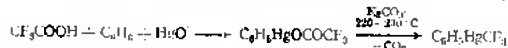
C₆H₅Hg

Фенилтрифторметиларгату — белое кристаллическое вещество с неприятным специфическим запахом. Растворяется в обычных органических растворителях. Т. пл. 137—138°C [2, 122].

Методы получения

Фенилтрифторметиларгату получают гидролизом трифторацетата фениларгату в присутствии безводного поташа (выход 70%) [2], а также действием фенилмеркурифторида на фенилтрибромметиларгату (выход 70—75%) [122].

Описание синтеза



Трифторацетат фениларгату [2]. В стакан емкостью 250 мл помещают 57 г (0,5 моль) трифторуксусной кислоты, 39 г (0,5 моль) бензола и при перемешивании стеклянной палочкой небольшое количество прибавляют 108 г (0,5 моль) HgO. Реакционную массу перемешивают при нагревании на водяной бане (50—60°C) в течение 5 мин. По охлаждению выпавший осадок отфильтровывают и сушат в вакуум-эжекторе над концентрированной H₂SO₄. Выход количественный.

Фенилтрифторметиларгату [2]. Смесь 10,0 г (0,035 моль) трифторацетата фениларгату и 5,0 г (0,03 моль) прокаленного K₂CO₃ тонко измельчают в ступке и помещают в колбу емкостью 50 мл, снабженную широким охлаждаемым боковым отводом и термометром, который должен быть погружен в реакционную смесь. Колбу соединяют с подогретым насосом через U-образную трубку, охлаждаемую смесью ацетона и сухого льда, и нагревают на металлической бане до 220—230°C при 20—30 мм рт. ст. Образующийся фенилтрифторметиларгату сублимируется и кристаллизуется в охлаждаемом отводе и U-образной трубке (см. примечание). Выход фенилтрифторметиларгату 6,2 г (70%); т. пл. 137—138°C.

Примечание. Стенки и торцы колбы герметически нагревают пламенем горелки, чтобы избежать кристаллизации на них фенилтрифторметиларгату.

ТРИС(ПЕНТАФТОРЕТИЛ)АРСИН



Мол. масса 432

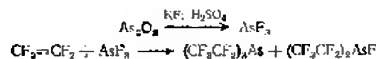
Трис(пентафторэтил)арсин — бесцветная жидкость с резким неприятным запахом. Т. кип. 87—88°C [123], 96°C [124].

Методы получения

Трис(пентафторэтил)арсин получают взаимодействием SbF₅ с тетрафторэтиленом в присутствии SbF₅ (выход 26%) [123, 125], реакцией бис(пентафторэтил)фторарсина с тетрафторэтиленом, ка-

тализируемой дифтористой сурьмой (выход 83,5%) [123], а также при нагревании пентафторэтилдида с металлическим мышьяком до 230°C [124].

Описание синтеза



Трехфтористый мышьяк [126]. Смесь 40 г (0,2 моль) As₂O₃ (примечание 1) и 47 г (0,5 моль) прокаленного тонкоизмельченного KF тщательно перемешивают в ступке и сушат в вакууме над P₂O₅ при 100°C в течение 2 ч. Затем смесь помещают в круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную насалкой Вюрца, канальную воронкой и несходящим холодильником Либиха, прибавляют 100 мл концентрированной H₂SO₄ и нагревают реакционную смесь до прекращения отгонки AsF₅, который собирают в приемник, содержащий 5—7 г прокаленного NaF. Полученный AsF₅ кипятят с обратным холодильником над NaF в течение 2 ч и затем перетищают. Выход AsF₅ 35 г (65,6%); т. кип. 60—63°C (примечание 2).

Бис(пентафторэтил)фторарсин и трис(пентафторэтил)арсин [123, 125]. В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, газовойдой трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, помещают 40 г (0,3 моль) AsF₅, 15 г (0,07 моль) SbF₅ и в течение 12 ч при интенсивном перемешивании пропускают 64 г (0,64 моль) тетрафторэтилена. Затем жидкие продукты реакции декантируют с осадка (комплекс SbF₅ и AsF₅) и перегоняют на ректификационной колонке. Получают 45 г (42,3%) бис(пентафторэтил)фторарсина (т. кип. 67—68°C) и 24 г (26%) трис(пентафторэтил)арсина (т. кип. 87—88°C).

Трис(пентафторэтил)арсин [123]. В качающийся автоклав из нержавеющей стали емкостью 160 мл помещают 13 г (0,04 моль) бис(пентафторэтил)фторарсина и 10,5 г (0,05 моль) SbF₅. Автоклав закрывают, охлаждают жидким азотом, вакуумируют, конденсируют в него 8 г (0,08 моль) тетрафторэтилена и выдерживают в течение 6 ч при комнатной температуре. Затем через лопатку, охлаждаемую смесью ацетона и сухого льда, автоклав присоединяют к вакуумной системе и при 8—10 мм рт. ст. эвакуируют в лопатку летучие при этих условиях продукты реакции. Конденсат промывают водой, высушивают над небольшим количеством MgSO₄ и перегоняют. Выход трис(пентафторэтил)арсина 14 г (83,5%); т. кип. 90°C.

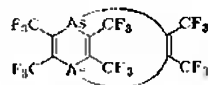
Примечания

1. As₂O₃ перед использованием. Все работы с ним должны проводиться в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу. Рука необходимо защищать резиновыми перчатками.

При переработке оксидов: ртуть, промывание жидкой водой, ионным жидкой магнетики (20 г на 1 л воды), затем промывание — Antidotum (100 г), раствор сульфата железа (1,44) и 300 ч. холодной воды) по чайной ложке через каждые 10–12 мин до прекращения ртуть. В случае тяжелого окисления оксидов можно использовать Antidotum (2–3 жидкие в виде 10% водного раствора) водородом, водородом, каждые 4 ч до полного окисления оксидов (окисление) или водородом (до 5 мл 5% водного раствора) водородом в первые сутки 3–4 раза, в интервалах 6–8 ч, во вторые — 2–3 раза, в третьи — 2 раза в сутки в течение 6–14 дней.

2. Трефтористый мышьяк гидратирован, поэтому при работе с ним необходимо тщательно очищать приборы от влаги воздуха. Следует помнить, что гидролиз трисфтористого мышьяка приводит к образованию фтористого водорода и мышьяковатого ангидрида, поэтому работы должны проводиться в вытяжном шкафу с соблюдением необходимых мер предосторожности.

2,3,5,6,7,8-ГЕКСАКИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)- 1,4-ДИАРСАБИЦИКЛО[2,2,2]ОКТАТРИЕН-2,5,7



$C_{12}As_2F_{18}$

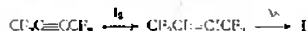
Мол. масса 636

2,3,5,6,7,8-Гексакис(трифторметил)-1,4-диарсабицикло[2,2,2]окта-триен-2,5,7 (I) — легколетучие бесцветные кристаллы. Т. пл. 139–140°C [127].

Методы получения

Триен I получают нагреванием гексафтор-2,3-динодбутена-2 с металлическим мышьяком в нитроклане (выход 44%) [127].

Описание синтеза



Гексафтор-2,3-динодбутен-2 [127]. В реакционную емкость 1 л из нержавеющей стали помещают 437 г (1,7 моль) воды. Автоклав закрывают, вакуумируют, охлаждают жидким азотом, конденсируют в него 263 г (1,6 моль) гексафторбутена-2 (в полученном см. с. 15) и нагревают при 200°C в течение 3 ч. Полученный аддукт очищают от примесей воды экстракцией с ртутью, фильтруют и перегоняют в вакууме. Выход гексафтор-2,3-динодбутена-2 486 г (72%); т. кип. 77–78°C при 50 мм рт. ст.

2,3,5,6,7,8-Гексакис(трифторметил)-1,4-диарсабицикло[2,2,2]окта-триен-2,5,7 [127]. В автоклав емкость 300 мл помещают 83,2 г (0,2 моль) гексафтор-2,3-динодбутена-2, 30 г (0,4 моль) мышьяка и нагревают при 200°C в течение 10 ч. По окончании нагревания

содержимое автоклава помещают в прибор для возгонки и возгоняют триен при 120°C в атмосфере азота. Полученный триен встряхивают с ртутью, вновь возгоняют и кристаллизуют из бензола. Выход 18,6 г (44%); т. пл. 139–140°C.

Анализ: теоретический гексафтор-2,3-динодбутен-2 и красного фосфора при 210°C получают 2,3,5,6,7,8-гексакис(трифторметил)-1,4-диарсабицикло[2,2,2]окта-триен-2,5,7; т. пл. 118–119°C; выход 43%.

ТЕТРАКИС(ПЕРФТОРВИНИЛ)СИЛАН

$(CF_2=CF)_4Si$

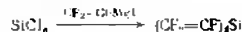
Мол. масса 362

Тетракис(перфторвинил)силан — бесцветная жидкость. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 119–120°C, n_D^{20} 1,3621, d_4^{20} 1,6182 [128].

Методы получения

Тетракис(перфторвинил)силан получают взаимодействием перфторвинилмагнийиодида с четыреххлористым кремнием (выход 42%) [128].

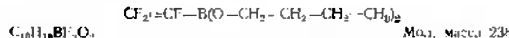
Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают смесь: приготавленный раствор перфторвинилмагнийиодида [из 5,2 г (0,216 моль) Mg и 45 г (0,216 моль) трифторидэтилена] в 220 мл абсолютного эфира [16, с. 78] (замечание 1). Колбу охлаждают до $-15 \div -18^\circ C$ и при перемешивании добавляют 7,4 г (0,044 моль) свежеперегнанного $SiCl_4$. Массу перемешивают при этой температуре 6–7 ч (до выпадения осадка) и оставляют на ночь при $-40^\circ C$. На следующий день эфирный раствор декантируют с осадка, осадок многократно промывают абсолютным эфиром, эфирные растворы объединяют и перегоняют (замечание 2). Выход тетракис(перфторвинил)силана 4,8 г (42%) на перегонный в реакцию $SiCl_4$; т. кип. 119–120°C, n_D^{20} 1,3621.

Примечания

1. Прибор должен быть тщательно высушен и защищен от влаги воздуха.
2. Эфирный раствор содержит некоторое количество перфторвинилмагнийиодида, который может карбонизоваться при нагревании. Поэтому предпочтительнее выдистил отогнать летучие продукты реакции и остаток магния-эфира смеси и выдистил тетракис(перфторвинил)силан перегонкой в вакууме дробной колонны.

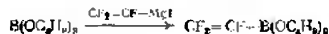


Ди-н-бутиловый эфир перфторвинилборной кислоты — бесцветная жидкость с характерным неприятным запахом. Растворим в обычных органических растворителях. В воде омыляется с образованием перфторвинилборной кислоты. Т. кип. 70–72°C при 7 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3911, d_4^{20} 1,0545 [129].

Методы получения

Ди-н-бутиловый эфир перфторвинилборной кислоты получают действием перфторвинилмагнийиодида на три-н-бутилоборат (выход 30%) [129].

Описание синтеза

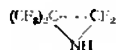


В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой с охлаждающим кожухом и обратным холодильником, помещают раствор 35,5 г (0,155 моль) три-н-бутилобората и 50 мл абсолютного эфира. Колбу охлаждают смесью ацетона и сухого льда и при перемешивании прибавляют охлажденный до -70°C раствор 0,155 моль перфторвинилмагнийиодида в 100 мл эфира [16, с. 78] с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 65°C. При этой температуре смесь перемешивают еще 2 ч и оставляют на ночь при комнатной температуре. На следующий день эфир отгоняют, и остаток перегоняют при 4–5 мм рт. ст. Повторной перегонкой дистиллята получают 11,5 г (30%) ди-н-бутилового эфира перфторвинилборной кислоты; т. кип. 70–72°C при 7 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3911.

Анализ: из три-н-бутилобората получают ди-н-пропиловый эфир перфторвинилборной кислоты; т. кип. 63–65°C при 25 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3838, d_4^{20} 1,0512; выход 22% [129].

Взаимодействие перфторвинилтрифтора с BCl_3 (капельное соотношение 3:1 без растворителя) приводит к три(перфторвинил)бору; т. кип. 37–39°C при 45 мм рт. ст., выход 56% (включая материал на помеху, иногда до 40%) [129]. При эквимолярном соотношении этих же реагентов в смеси образуется перфторвинилтрибутилтрифтор; т. кип. 49–51°C, выход 41% (включая материал на помеху) [129].

2,2-ДИФТОР-3,3-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)АЗИРИДИН


 $\text{C}_6\text{HF}_{10}\text{N}$

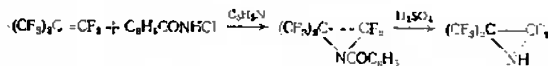
Мол. масса 215

2,2-Дифтор-3,3-бис(трифторметил)азиридин — бесцветная легкокипящая жидкость. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 44–45°C, n_D^{20} 1,2797 [130].

Методы получения

2,2-Дифтор-3,3-бис(трифторметил)азиридин получают дегидратацией 2,2-дифтор-1-бензоил-3,3-бис(трифторметил)азиридина при нагревании с концентрированной H_2SO_4 (выход 43,5%) [130]. Предлагаемый способ является дальнейшим методом [130].

Описание синтеза

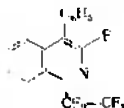


2,2-Дифтор-1-бензоил-3,3-бис(трифторметил)азиридин. В четырехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром, пачециной трубкой и обратным холодильником, охлажденным смесью ацетона и сухого льда, помещают 13,3 г (0,085 моль) N-азирбензила [131], 140 мл абсолютного дихлорформамида и 3 мл сухого пиридина. В высушенный раствор при перемешивании и охлаждении ледяной водой барботируют в течение 1–1,5 ч 35 г (0,175 моль) перфтордибутилена (см. примечание), поддерживая температуру реакционной массы в пределах 8–12°C. По окончании поглощения газа полученному раствору дают нагреваться в течение 0,5 ч до комнатной температуры и выдерживают в течение 30–40 мин. После этого летучие продукты реакции удаляют в вакууме, 15–20 мм рт. ст. при температуре реакционной массы не выше 20°C, остаток выливают в 500 мл ледяной воды и нейтрализуют разбавленной HCl . Выпавшее масло выделяют несколькими порциями эфира, обесцветившее эфирное вытяжки 2–3 раза промывают холодной водой и высушивают над MgSO_4 . Эфир упаривают в вакууме, из остатка перегонкой выделяют 17,7 г (65%) неочищенного 2,2-дифтор-1-бензоил-3,3-бис(трифторметил)азиридина с т. кип. 60–70°C при 6 мм рт. ст., который без дальнейшей очистки используют в следующей стадии.

2,2-Дифтор-3,3-бис(трифторметил)азиридин. В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, который соединен с ловушкой, охлажденной до -40; -45°C, помещают 26,5 г (0,083 моль) 2,2-дифтор-1-бензоил-3,3-бис(трифторметил)азиридина. Азиридин нагревают в вакууме 100–110 мм рт. ст. до 80°C и при 80–100°C к реакционной смеси прибавляют по каплям в течение 15 мин 30 мл концентрированной H_2SO_4 . Для завершения реакции смесь нагревают при 110°C в течение 10 мин. Конденсат из ловушки перегоняют и получают 11,2 г (62%) 2,2-дифтор-3,3-бис(трифторметил)азиридина; т. кип. 44–45°C.

Примечание. Перфтордибутилен чрезвычайно токсичен. Все работы с этим соединением необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.

3-ФТОР-1-ПЕНТАФТОРЭТИЛ-4-ФЕНИЛДИЗОКИНОЛИН



$C_{14}H_5F_6N$

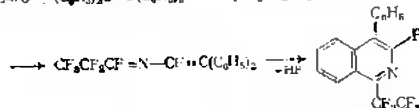
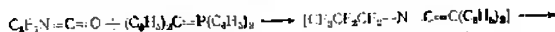
Мол. масса 341

3-Фтор-1-пентафторэтил-4-фенилдиизохинолин — белое кристаллическое вещество. Растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 100—102°C [132].

Методы получения

3-Фтор-1-пентафторэтил-4-фенилдиизохинолин получают нагреванием 1,1-дифенилперфтор(3-азазексадиена-1,3) (выход 63%) [132].

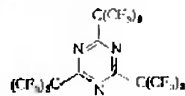
Описание синтеза



1,1-Дифенилперфтор(3-азазексадиена-1,3) [132]. Смесь 1,6 г (0,0044 моль) перфторпропилизоцианата [16, с. 71] и 3,3 г (0,0077 моль) бензилдиплентрифенилфосфорана в 20 мл абсолютного эфира оставляют на ночь при комнатной температуре и заливают ампулой. Выпавший трифенилфосфиноксид отфильтровывают, фильтрат перегоняют в вакууме. Выход 1,1-дифенилперфтор(3-азазексадиена-1,3) 2,5 г (92%); т. кип. 116—117°C при 3 мм рт. ст.

3-Фтор-1-пентафторэтил-4-фенилдиизохинолин. Нагревают 0,8 г (0,0022 моль) 1,1-дифенилперфтор(3-азазексадиена-1,3) при 180—200°C в течение 1 ч. При охлаждении реакционная масса закристаллизовывается. Перекристаллизацией из гексана получают 0,4 г (53%) 3-фтор-1-пентафторэтил-4-фенилдиизохинолина; т. пл. 100—102°C.

2,4,6-ТРИС(ПЕРФТОР-ТРЕТ-БУТИЛ)-1,3,5-ТРИАЗИН



$C_{21}F_{27}N_3$

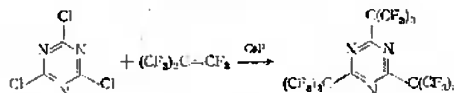
Мол. масса 735

2,4,6-Трис(перфтор-трет-бутил)-1,3,5-триазин — белое, легколетучие кристаллы. Растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 117—119°C [133].

Методы получения

2,4,6-Трис(перфтор-трет-бутил)-1,3,5-триазин получают взаимодействием цианурхлорида с перфторизобутиленом в присутствии фтористого калия (выход 86%) [133].

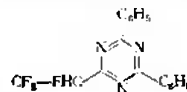
Описание синтеза



В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, капальной воронкой, газовой трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, помещают 7,5 г (0,06 моль) CSF_5 , 30 мл абсолютного моноглима и при интенсивном перемешивании вводят 10 г (0,03 моль) перфторизобутилена (см. примечание). После поглощения газа, не прекращая перемешивания, к реакционной смеси постепенно прибавляют раствор 3 г (0,016 моль) цианурхлорида в 5 мл моноглима. Реакционную массу перемешивают 3 ч, фильтруют, фильтрат промывают водой и нерастворившуюся часть перекристаллизуют из гексана. Выход 2,4,6-трис(перфтор-трет-бутил)-1,3,5-триазина 10,5 г (86%); т. пл. 117—119°C.

Примечание. Перфторизобутилен чрезвычайно токсичен. Вот работы с этим веществом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.

2-(α-ГИДРОПЕРФТОРЭТИЛ)-4,6-ДИФЕНИЛ-1,3,5-ТРИАЗИН



$C_{14}H_5F_5N_3$

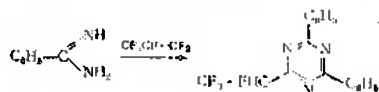
Мол. масса 333

2-(α-Гидроперфторэтил)-4,6-дифенил-1,3,5-триазин — белое кристаллическое вещество. Растворим в бензоле, ацетоне, эфире, умеренно растворим в спиртах, нерастворим в воде. Т. пл. 102—103°C [134].

Методы получения

2-(α-Гидроперфторэтил)-4,6-дифенил-1,3,5-триазин получают взаимодействием бензамидина с перфторпропиленом (выход 72%) [134].

Описание синтеза



В пятигорную колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром, барбитером и газоотводом, помещают 40 мл диметилаформамида и при интенсивном перемешивании барбитеруют перфторированным со скоростью 3 3/4, одновременно вводя по каплям раствор 12 г (0,1 моль) бензаклидина и 70 мл диметилаформамида с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30 °С. Из реакционной смеси отгоняют растворитель при температуре не выше 45 °С, а оставшемуся маслу приливают 30 мл воды и тщательно перемешивают. Выпавший белый осадок фильтруют, перекристаллизовывают из метанола и сушат. Выход 2 (4-гидроперфторэтил)-4,6-дифенил-1,3,5-триазина 10,2 г (72%); т. пл. 103–103 °С.

5-ФТОРУРАЦИЛ



$\text{C}_4\text{H}_3\text{FN}_2\text{O}_2$

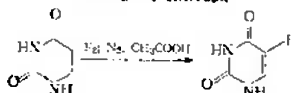
Мол. масса 130

5-Фторурацил — белое кристаллическое вещество. Нерастворим в обычных органических растворителях, плохо растворим в воде. Т. пл. 282–283 °С (разл.) [135].

Методы получения

5-Фторурацил получают фторированием урацила элементарным фтором в уксусной кислоте (выход 52%)*.

Описание синтеза



В интенсивно перемешиваемую суспензию 2 г (0,018 моль) урацила в 170 мл уксусной кислоты в течение 12–15 ч при 20 °С

* Методика предложена Н. А. Кудзашем, Л. С. Германом и Н. Б. Кампиной.

пропускают смесь фтора и азота (в соотношении 1:5) со скоростью 200–300 мл/ч. Окончание реакции определяют по исчезновению урацила в смеси (метод ТСХ на Al_2O_3 II степени активности; смесь азот-вода, 1:7). В полученный раствор пропускают SO_2 до исчезновения окраски пробы с лодочным раствором KI . Раствор упаривают в вакууме, твердый остаток многократно промывают эфиром, кристаллизуют из воды с активированным углем и сушат в вакууме над P_2O_5 при 100 °С. Выход 5-фторурацила 1,2 г (52%); т. пл. 282–283 °С (разл.).

ДИФТОРНИТРОМЕТАН

$\text{F}_2\text{CH}-\text{NO}_2$

Мол. масса 87

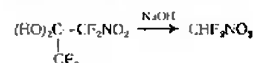
CHF_2NO_2

Дифторнитрометан — лодочная бесцветная жидкость. Растворим в органических растворителях, ограниченно растворим в воде. Т. кип. 40–41 °С [136], 42 °С [137, 138], 43,4 °С [139], 43–43,5 °С [140], 2 °С при 2 мм рт. ст. [141]; n_D^{20} 1,3168 [142], 1,3190 [136], 1,3200 [140], 1,3268 [139]; d_4^{20} 1,4600 [137, 138], 1,4660 [136], 1,4661 [142].

Методы получения

Дифторнитрометан получают расщеплением пентафторнитроацетона в щелочной среде (выход 50%) [138], пиролизом дифторнитроацетамидина или N-алкилдифторнитроацетамидинов (выход 50%) [139], декарбоксилированием дифторнитроуксусной кислоты в щелочной среде (выход 46%) [140] или в присутствии KF (с незначительным выходом) [136], окислением 1,1,4,4-тетрафтор-1,4-дипитробутена-2 KMnO_4 в щелочной среде (выход 36%) [142], пиролизом 5,5-дифтор-5-нитро-4-оксет-4-трифторметил-2-метилпентена-1 при 100 °С (выход 82%) [143].

Описание синтеза [137, 138]



В колбу Кляйзена емкостью 100 мл, снабженную капельной воронкой, термометром и исходящим холодильником, который соединен с приемником и ловушкой, охлаждаемой льдом, помещают 50 мл 10%-ного раствора NaOH и при 80 °С по каплям осторожно (во избежание «вскипания» реакционной массы) добавляют 22,8 г (0,1 моль) гидрата пентафторнитроацетона. Образующийся дифторнитрометан отгоняют, сушат над MgSO_4 и перегоняют. Выход дифторнитрометана 6,5 г (62,5%); т. кип. 42 °С.

ФТОРТРИНИТРОМЕТАН



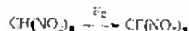
Мол. масса 147

Фтортринитрометан — бесцветная летучая жидкость. Растворим в органических растворителях. Т. кип. $82-83^\circ\text{C}$, n_D^{20} 1,3940, d_4^{20} 1,5070 [144], n_D^{25} 1,3930 [145].

Методы получения

Фтортринитрометан получают фторированием нитроформа или его солей газобразным фтором и воде (выход до 30%) [144] или в органических растворителях (выход до 70%) [145] и фторированием солей нитроформа перхлоридом фтора в органических растворителях (выход до 74%) [146]. Фтортринитрометан образуется и при фторировании солей нитроформа в твердой фазе (на фториде натрия) в смеси с дифтординитрометаном с общим выходом до 90% [147].

Описание синтеза [144]



В четырехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром, барботером и газоотводной трубкой, которая соединена с ловушкой, охлаждаемой до -78°C (примечание 1), помещают раствор 48,8 г нитроформа в 100 мл воды и при энергичном перемешивании при $0-5^\circ\text{C}$ пропускают смесь фтора и азота (примечания 2 и 3) со скоростью 9 л/ч до полного обесцвечивания раствора (примерно 3 ч). Затем через реакционную смесь пропускают азот (для удаления фтора из реактора), азотный газ отделяют, объединяют его с конденсатом из ловушки, промывают щелочной водой, сушат над MgSO_4 и перегоняют. Выход фтортринитрометана 49 г (90%). Т. кип. $82-83^\circ\text{C}$.

До дальнейшего метода фторирования смеси 2,2-дихлорэтанова полхлора 2-фтор-2,2-дигидрохлора; т. кип. $36-39^\circ\text{C}$ при 1 мм рт. ст.; выход 81% [148].

Примечания

1. Для предотвращения в аппаратуре коррозии заморозанной водой, выполненной из реакционной массы газовой смеси, удобно использовать ловушку типа «труба в трубе».
2. Содержание фтора в этой смеси не должно превышать 40%, так как при концентрации фтора 50% и более наблюдается азотирующее действие фтора с образованием оксидов азота.
3. Фтор взаимодействует с большинством органических и неорганических веществ (начиная со водорода), поэтому при работе с ним следует соблюдать меры предосторожности. Вся установка с коммуникациями должна находиться в инертном газу. Отходящие газы можно безвредно пропускать их в атмосферное пространство.

ФТОРБРОМДИНИТРОМЕТАН



Мол. масса 203

Фторбромдинитрометан — бесцветная жидкость. Растворим в органических растворителях. Т. кип. 34°C при 35 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4365, d_4^{20} 2,008 [149].

Методы получения

Фторбромдинитрометан получают фторированием калиевой соли бромдинитрометана газобразным фтором в гетерогенных условиях в присутствии фторида кальция [149].

Описание синтеза



Калиевая соль бромдинитрометана [150]. В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, вносят раствор 13,2 г (0,05 моль) дибромдинитрометана в 10 мл этанола и при $0-5^\circ\text{C}$ при перемешивании добавляют по каплям раствор 6,7 г (0,12 моль) KOH в 25 мл этанола. По окончании прибавления щелочи смесь перемешивают при 0°C еще в течение 10 мин, затем фильтруют, осадок промывают на фильтре холодным этанолом (15 мл), эфиром и высушивают на воздухе (примечание 1). Сухую соль перекристаллизуют из 70%-ного этанола (в присутствии небольшого количества KOH) при 65°C (12 мл этанола на 1 г соли). Выход калиевой соли бромдинитрометана 9,6 г (88%); т. п. 152°C (разл.).

Фторбромдинитрометан. В реактор (примечание 2) помещают смесь 11,2 г (0,05 моль) калиевой соли бромдинитрометана, 100 г KF и 150 г никелевых стружек и при -50°C через реакционную смесь пропускают смесь фтора и азота (соотношение 4:10 по объему) со скоростью 2 л/ч (примечание 3). Через 3 ч подачу фтора прекращают и реактор продолжают азотом. Реакционную смесь переносят в колбу Вюрца емкостью 150 мл, соединенную с ловушкой, охлаждаемой до -78°C . При остаточном давлении 1-2 мм рт. ст. колбу нагревают до 100°C и выдерживают при этой температуре в течение 30 мин. Конденсат из ловушки перегоняют. Выход фторбромдинитрометана 8,5 г (81%). Т. кип. 34°C при 35 мм рт. ст.

Анализными методами при фторировании соответствующих солей получают фторбромдинитрометан (т. кип. $78-80^\circ\text{C}$, n_D^{20} 1,4015, d_4^{20} 1,6281, выход 65%) [149], азидовый эфир фтординитроуксусной кислоты (т. кип. $47-48^\circ\text{C}$ при

5 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4027, n_D^{25} 1,3769, выход 70%), метиловый эфир 1-фтор-4,4-дихлормасляной кислоты (т. кип. 94°C при 2 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4348, d_4^{20} 1,243, выход 40%) [151].

Примечания

1. Сухие соли нитропродельеи при нагревании или при соприкосновении с сильными кислотами разлагаются со взрывом.

2. Реактор представляет собой медный стакан высотой 350 мм, диаметром 30 мм с толщиной стенки 1 мм с шлюзовой трубкой, припаянной к отверстию в днище, и отводной трубкой, расположенной на высоте 220 мм от дна. Выходное отверстие закрыто медной сеткой. Крышкой реактора служат резиновая пробка, покрытая тефлоновой лентой (трубка встраивается в резиновое уплотнение).

ДИФТОРНИТРОЭТАНОЛ



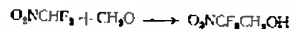
Мол. масса 127

Дифторнитроэтанол — бесцветная подвижная жидкость. Растворим в органических растворителях, ограниченно растворим в воде. Токсичен. Т. кип. 64–65°C при 25 мм рт. ст. [152, 153], 65°C при 40 мм рт. ст. [154], 47°C при 12 мм рт. ст. [155], 64°C при 20 мм рт. ст. [155], 59–61°C при 22 мм рт. ст. [156]; n_D^{20} 1,3780, d_4^{20} 1,4792 [152].

Методы получения

Дифторнитроэтанол получают конденсацией дифторнитрометана с параформом в присутствии поташа (выход до 88%) [152–154], нитрованием винилдифторидов тетраоксидом азота в растворе сим-дифтортетрафторэтана в автоклаве (выход 12%) [155] и при восстановлении эфиров дифторнитроуксусной кислоты боргидридом натрия в водном растворе (выход 70%) [156, 157].

Описание синтеза [152]



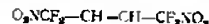
А. В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, холодильником, капельной воронкой и термометром, вносят 39 г 40%-ного формалина, 1 г (0,007 моль) K_2CO_3 и 48 г (0,5 моль) дифторнитрометана. Реакционную массу нагревают 2 ч при 90°C и после охлаждения экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат над $MgSO_4$ и перегоняют. Выход дифторнитроэтанола 44,5 г (71,5%); т. кип. 65–66°C при 40 мм рт. ст. (см. примечание).

Б. В стеклянную ампулу вносят 13 г (0,134 моль) дифторнитрометана, 4 г (0,134 моль) параформа, 0,15 г (0,011 моль) поташа и 2–3 капли воды. Ампулу запечатывают и нагревают при 100°C в течение 1 ч. После охлаждения ампулу вскрывают, реакционную массу перегоняют. Выход дифторнитроэтанола 13 г (88%); т. кип. 65°C при 40 мм рт. ст. (см. примечание).

Анализическим методом при конденсации дифторнитрометана с карбонильными соединениями получены 1,1-дифтор-1-нитропропанол-2 (т. кип. 60°C при 48 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3825, d_4^{20} 1,3900; выход 65%), 1,1-дифтор-1-нитро-2-метилпропанол-2 (т. кип. 55°C при 53 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3715, d_4^{20} 1,2950; выход 44%) [152, 154], 1,1-дифтор-1-нитропентанол-2 (т. кип. 49°C при 3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4005, d_4^{20} 1,238; выход 40%) [158].

Примечание. Дифторнитроэтанол при соприкосновении со рваной кожей вызывает временную потерю чувствительности кожи. При работе с ним руки следует защищать резиновыми перчатками, а лицо — прозрачным экраном из оргстекла. При попадании дифторнитроэтанола на кожу пораженное место необходимо обильно сполоснуть водой, протереть ватным тампоном, обильно смоченным 10%-ным раствором NH_4OH , и мыть руки с мылом. По окончании работы с дифторнитроэтанолом следует дезактивировать теплым раствором щелочи.

1,1,4,4-ТЕТРАФТОР-1,4-ДИНИТРОБУТАДИОЛ-2,3



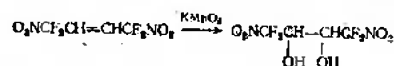
Мол. масса 252

1,1,4,4-Тетрафтор-1,4-динитробутандиол-2,3 — жидкость. Т. кип. 107°C при 3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4083, d_4^{20} 1,7909 [142].

Методы получения

1,1,4,4-Тетрафтор-1,4-динитробутандиол-2,3 получают окислением 1,1,4,4-тетрафтор-1,4-динитробутена-2 перманганатом калия в нейтральной среде (выход 32%) [142].

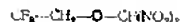
Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 10 г (0,046 моль) 1,1,4,4-тетрафтор-1,4-динитробутена-2 (см. примечание) и 20 мл воды и при интенсивном перемешивании и охлаждении до 0°C прибавляют по каплям в течение 1 ч раствор 10 г (0,063 моль) $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3 в 160 мл воды, после чего реакционную массу обрабатывают SO_2 до обесцвечивания раствора, подкисляют концентрированной HCl , добавляя 30 мл эфира и перемешивают в течение 2 ч. Эфирный раствор отделяют, водный слой дополнительно обрабатывают 100 мл эфира. Эфирные вытяжки объединяют, сушат над $MgSO_4$ и перегоняют. Выход 1,1,4,4-тетрафтор-1,4-динитробутандиола-2,3 3,6 г (32%); т. кип. 107°C при 3 мм рт. ст.

Примечание. 1,1,4,4-Тетрафтор-1,4-динитробутен-2 получают нитрованием 1,1,4,4-тетрафторбутандиола-1,3 N_2O_4 в автоклаве [142].

2,2,2-ТРИФТОРЭТИЛФТОРДИНИТРОМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР



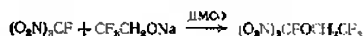
Мол. масса 220

2,2,2-Трифторэтилфтординитрометилловый эфир — бесцветная жидкость. Растворим в органических растворителях. Т. кип. 44—45 °С при 15 мм рт. ст. [159].

Методы получения

2,2,2-Трифторэтилфтординитрометилловый эфир получают взаимодействием фтортринитрометана с 2,2,2-трифторэтилатом натрия в диметилсульфоксиде (выход 55%) [159].

Описание синтеза



В четырехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 100 мл трифторэтанола и при нагревании и перемешивании осторожно добавляют 6,9 г (0,3 моль) металлического натрия. После растворения натрия к охлаждаемой реакционной массе добавляют 25 мл диметилсульфоксида и 34 г (0,2 моль) фтортринитрометана (см. с. 88). Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 5 ч, затем фильтруют на стеклянном фильтре, фильтрат промывают охлажденной 20%-ной H_2SO_4 и экстрагируют хлористым метиленом. Экстракт сушат над Na_2SO_4 , растворитель удаляют, а остаток дважды промывают водой и сушат над Na_2SO_4 . Выход 2,2,2-трифторэтилфтординитрометилового эфира 21 г (55%); т. кип. 44—45 °С при 15 мм рт. ст.

2,2-ДИФТОР-2-НИТРОЭТИЛХЛОРМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР



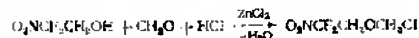
Мол. масса 175,5

2,2-Дифтор-2-нитроэтилхлорметилловый эфир — бесцветная подвижная жидкость. Нерастворим в воде, растворим в органических растворителях. Т. кип. 54 °С при 15 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3980, d_4^{20} 1,4924 [160].

Методы получения

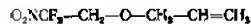
2,2-Дифтор-2-нитроэтилхлорметилловый эфир получают взаимодействием дифтордифторэтанола с параформом и хлористым водородом в присутствии хлорида цинка (выход 54,5%) [160].

Описание синтеза



В пробирку с отводом вносят 8,0 г (0,063 моль) дифтордифторэтанола, 2,0 г (0,066 моль) параформа, 0,7 г (0,005 моль) прокаленного $ZnCl_2$ и при —10 °С в реакционную массу пропускают HCl до насыщения (около 2 ч). Верхний слой отделяют и дважды перегоняют в вакууме. Выход 2,2-дифтор-2-нитроэтилхлорметилового эфира 6,0 г (55%); т. кип. 54 °С при 15 мм рт. ст.

2,2-ДИФТОР-2-НИТРОЭТИЛАЛЛИЛОВЫЙ ЭФИР



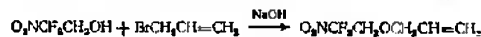
Мол. масса 167

2,2-Дифтор-2-нитроэтилаллиловый эфир — бесцветная жидкость. Растворим в органических растворителях. Т. кип. 54—55 °С при 20 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3889, d_4^{20} 1,2173 [161].

Методы получения

2,2-Дифтор-2-нитроэтилаллиловый эфир получают взаимодействием дифтордифторэтанола с бромистым алилом в растворе водной щелочи (выход 75,5%) [161].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, вносят раствор 2,03 г (0,051 моль) $NaOH$ в 40 мл воды, 6,3 г (0,051 моль) дифтордифторэтанола и 6,2 г (0,051 моль) алилбромид. Реакционную смесь перемешивают при 25 °С в течение 3 ч, затем обрабатывают хлористым метиленом, экстракт сушат над $CaCl_2$ и перегоняют. Выход 2,2-дифтор-2-нитроэтилаллилового эфира 6,5 г (76%); т. кип. 54—55 °С при 20 мм рт. ст.

2,2-ДИФТОР-2-НИТРОЭТИЛПРОПАРГИЛОВЫЙ ЭФИР



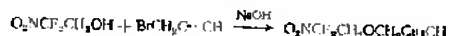
Мол. масса 146

2,2-Дифтор-2-нитроэтилпропаргилловый эфир — бесцветная жидкость. Растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т. кип. 84—85 °С при 70 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4048, d_4^{20} 1,3027 [161].

Методы получения

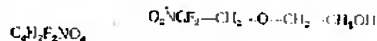
2,2-Дифтор-2-нитроэтилпропаргилловый эфир получают взаимодействием дифторнитроэтанола с пропаргилбромидом в растворе щелочной щелочи (выход 27%) [161].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, вносят раствор 8,1 г (0,2 моль) NaOH в 150 мл воды и при перемешивании добавляют по каплям 25,6 г (0,2 моль) дифторнитроэтанола и 23,9 г (0,2 моль) пропаргилбромид. Реакционную массу перемешивают 3 ч, обрабатывают хлористым метаном, органический слой сушат и перегоняют. Выход 2,2-дифтор-2-нитроэтилпропаргилового эфира 8,8 г (27%); т. кип. 84–85°C при 70 мм рт. ст.

2,2-ДИФТОР-2-НИТРОЭТИЛ-2'-ОКСИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР



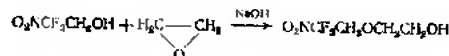
Мол. масса 271

2,2-Дифтор-2-нитроэтил-2'-оксиэтиловый эфир — жидкость. Т. кип. 72–74°C при 1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4008, d_4^{20} 1,3798 [162].

Методы получения

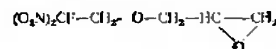
2,2-Дифтор-2-нитроэтил-2'-оксиэтиловый эфир получают взаимодействием дифторнитроэтанола с оксисом этилена в присутствии щелочной щелочи при 0°C (выход 32%) [162].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, вносят раствор 6,5 г (0,162 моль) NaOH в 100 мл воды и при охлаждении до 0–5°C и при перемешивании по каплям добавляют охлажденную смесь 20 г (0,157 моль) дифторнитроэтанола и 8 г (0,151 моль) оксиса этилена. Реакционную смесь перемешивают при 0°C в течение 16 ч, затем экстрагируют хлористым метаном. Экстракт сушат над MgSO_4 и перегоняют в вакууме. Выход 2,2-дифтор-2-нитроэтил-2'-оксиэтилового эфира 8,7 г (32%); т. кип. 72–74°C при 1 мм рт. ст.

2-ФТОР-2,2-ДИНИТРОЭТИЛГЛИЦИДИЛОВЫЙ ЭФИР



$\text{C}_6\text{H}_7\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_4$

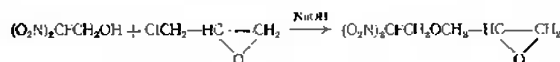
Мол. масса 210

2-Фтор-2,2-динитроэтилглицидиловый эфир — бесцветная подвижная жидкость. Растворим в органических растворителях. Т. кип. 70–71°C при 0,1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4362 [168].

Методы получения

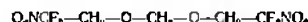
2-Фтор-2,2-динитроэтилглицидиловый эфир получают взаимодействием 2-фтор-2,2-динитроэтанола (получение см. с. 88) с эпихлоргидрином (выход 31%) или с эпибромгидрином (выход 15%) [110] или дегидрохлорированием 2-фтор-2,2-динитроэтил-3'-хлор-2'-оксипропилового эфира (выход количественный) [163].

Описание синтеза [108]



В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную капельной воронкой, мешалкой и газотондой трубкой, помещают раствор 2,5 г NaOH в 75 мл воды и при перемешивании при 0°C добавляют по каплям поочередно 3,7 г (0,04 моль) эпихлоргидрина и 6,24 г (0,04 моль) 2-фтор-2,2-динитроэтанола (см. с. 88). Реакционную массу выдерживают 48 ч при 0°C, экстрагируют хлористым метаном, органический слой отделяют, сушат над MgSO_4 и перегоняют. Выход 2-фтор-2,2-динитроэтилглицидилового эфира 2,6 г (31%). Т. кип. 70–71°C при 0,1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4362.

БИС(2,2-ДИФТОР-2-НИТРОЭТИЛ)ФОРМАЛЬ



$\text{C}_6\text{H}_7\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_6$

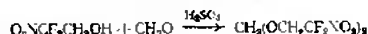
Мол. масса 286

Бис(2,2-дифтор-2-нитроэтил)формаль — бесцветная жидкость. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 67–68°C при 0,6 мм рт. ст. [156].

Методы получения

Бис(2,2-дифтор-2-нитроэтил)формаль получают конденсацией дифторнитроэтанола с формальдегидом в присутствии серной кислоты (выход 60%) [156].

Описание синтеза



В трехгорную колбу емкостью 50 мл, снабженную эффективной мешалкой, обратным холодильником и каплевой воронкой, вносят раствор 1,59 г (0,05 моль) параформа в 3,5 мл 90%-ной H_2SO_4 и при перемешивании перемешивании в течение 2 мин добавляют 8,96 г (0,07 моль) дифторнитроэтанол. Реакционную массу перемешивают 1 ч, выливают на ледяную воду (50 мл) и обрабатывают хлористым метилом. Экстракт сушат над MgSO_4 и подвергают фракционному перегонке. Выход бис(2,2-дифтор-2-нитроэтил)формали 5,5 г (60%); т. кип. 67–68°C при 0,6 мм рт. ст.

ПЕНТАФТОРНИТРОАЦЕТОН



O



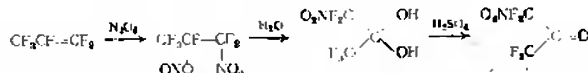
Мол. масса 193

Пентафторнитроацетон — бесцветная летучая жидкость. Сильно гигроскопична, дымит на воздухе. Растворим в органических растворителях. Бурно взаимодействует с водой с образованием устойчивого гидрата; токсичен. Т. кип. 32–33°C, n_D^{20} 1,2953, d_4^{20} 1,5330 [138].

Методы получения

Пентафторнитроацетон получают обработкой нитрата пентафторпропанового серной кислотой (выход 70%) [138].

Описание синтеза



Гидрат пентафторнитроацетона. В стальной баллон емкостью 300 мл, снабженный манометром и вентилем (примечание 1) и вакуумируемый до остаточного давления 3–5 мм рт. ст., вносят 40 мл (64 г, 0,8 моль) N_2O_5 . Баллон охлаждают смесью анистата и сухого льда и конденсируют в него 18 г (0,7 моль) газообразного перфторпропилена. После отогревания до комнатной температуры давление в баллоне повышается до 6 кгс/см². Через 5–7 суток давление понижается до 1–1,5 кгс/см². После этого баллон с содержимым охлаждают до –78°C, к вентилю присоединяют резиновую камеру от воздушного мяча, вентиль открывают, избыточное давление стравливают в резиновую камеру и охлаждают убрывают. К вентилю присоединяют ловушку емкостью 100 мл, охла-

ждаемую до –78°C, и с помощью вакуумного насоса переносит реакционную массу в ловушку.

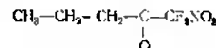
В трехгорную колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и каплевой воронкой, доводят конденсат из ловушки (примечание 2) и, охлаждая ледяной водой, при перемешивании по каплям добавляют 100 мл воды. Затем реакционную массу нагревают до 30°C до полного удаления анистата, нижний слой, окрашенный в голубой цвет, отделяют (примечание 3), водный слой обрабатывают эфиром. Обесцветенный органический слой сушат над MgSO_4 , эфир удаляют, а остаток перегоняют. Выход гидрата пентафторнитроацетона 90 г (60%); т. кип. 119°C (примечание 4).

Пентафторнитроацетон. В колбу Кляйзена, снабженную каплевой воронкой и вихревым холодильником, который соединен с приемником и ловушкой, охлаждаемой льдом, вносят 70 г конденсированной H_2SO_4 и при нагревании до 80–90°C по каплям добавляют 18 г гидрата пентафторнитроацетона. Конденсат из ловушки и присадка объединяют и повторно перегоняют. Выход пентафторнитроацетона 11–12 г (до 70%); т. кип. 32–33°C.

Примечания

1. Баллон должен быть вентиль на герметичность при давлении 20 кгс/см².
2. В составе продуктов реакции содержится летучие токсичные вещества, поэтому реакционную колбу следует утилизировать в хорошо действующем вытяжном шкафу.
3. Нижний слой представляет собой избыток продукта реакции — гексафтор-1,2-дигидроэпирал, который может быть высушен над MgSO_4 и перегнан. При этом получают 20–24 г вещества с т. кип. 75–76°C, n_D^{20} 1,5145, d_4^{20} 1,643.
4. Пентафторнитроацетон и его гидрат токсичны. При работе с ними следует соблюдать осторожность.

1,1-ДИФТОР-1-НИТРОПЕНТАНОН-2



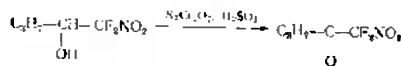
Мол. масса 167

1,1-Дифтор-1-нитропентанон-2 — бесцветная подвижная жидкость. Растворим в органических растворителях. Т. кип. 56°C при 50 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3880, d_4^{20} 1,2000 [158].

Методы получения

1,1-Дифтор-1-нитропентанон-2 получают окислением 1,1-дифтор-1-нитропентанола-2 бихроматом калия в водном растворе серной кислоты (выход 53%) [158, 161].

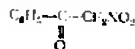
Описание синтеза [164]



В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную канальной воронкой, мешалкой и обратным холодильником, вносят 5,0 г (0,03 моль) 1,1-дифтор-1-нитроэтианола-2, 10 г (0,035 моль) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 14 мл воды, осторожно, по каплям, добавляют 16,5 мл концентрированной H_2SO_4 и перемешивают 30 мин при 90°C. Охлажденную смесь выливают в 60 мл ледяной воды и трижды обрабатывают эфиром (по 50 мл). Эфирные выжимки сушат над MgSO_4 , эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 1,1-дифтор-1-нитроэтианола-2 2,6 г (51%); т. кип. 56°C при 50 мм рт. ст.

По аналогичному методу получают 1,1-дифтор-1-нитропропанол-2 (т. кип. 98°C, d_4^{20} 1,304; n_D^{20} 1,357; выход 84%), 1,1-дифтор-1-нитробутанол-2 (т. кип. 47°C при 50 мм рт. ст., d_4^{20} 1,370; n_D^{20} 1,269; выход 52%), дифторхлорэтилнитроэтанол (т. кип. 71°C при 3 мм рт. ст., d_4^{20} 1,4962, n_D^{20} 1,354; выход 51%) [158, 164].

ДИФТОРНИТРОМЕТИЛФЕНИЛКЕТОН



$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2\text{NO}_2$

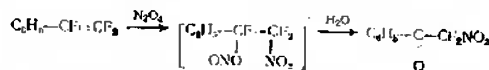
Мол. масса 201

Дифторнитрометилфенилкетон — бесцветная жидкость. Растворим в органических растворителях. Т. кип. 71°C при 3 мм рт. ст. [158, 164], 83°C при 4 мм рт. ст. [165, 166]; d_4^{20} 1,4962 [158], 1,4980 [166]; n_D^{20} 1,354 [158], 1,4048 [166].

Методы получения

Дифторнитрометилфенилкетон получают окислением дифторнитрометилфенилкарбинола бихроматом калия в кислой среде (выход 51%) [158, 164] или гидролизом продуктов нитрования α,β -трифторстирола тетраоксидом азота (выход 90%) [165, 166].

Описание синтеза [165]



В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, канальной воронкой и обратным холодильником, вносят 5,0 г (0,032 моль) α,β -трифторстирола, растворенного в 10 мл сухого CCl_4 . Охлаждая смесь до -10°C, при перемешивании добавляют

4,5 г (0,02 моль) N_2O_4 и оставляют на ночь при комнатной температуре. После отгонки растворителя смесь обработали 70%-ной H_2SO_4 . Масло отделяют, дважды промывают холодной водой, сушат над MgSO_4 и перегоняют. Выход дифторнитрометилфенилкетона 5,7 г (90%); т. кип. 83°C при 4 мм рт. ст.

ДИФТОРНИТРОУКСУСНАЯ КИСЛОТА

$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2\text{NO}_2$

$\text{O}_2\text{NCF}_2\text{COOH}$

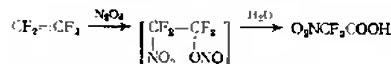
Мол. масса 141

Дифторнитроуксусная кислота — бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде, толуоле. Растворима в органических растворителях и в воде. Т. пл. 37°C [167]; т. кип. 80°C при 32 мм рт. ст. [167], 78°C при 30 мм рт. ст. [168], 63-65°C при 15 мм рт. ст. [140], 80-83°C при 32-34 мм рт. ст. [169], 58°C при 11 мм рт. ст. [170].

Методы получения

Дифторнитроуксусную кислоту получают гидролизом тетрафтор-2-нитроэтилнитрита (выход 65%) [140, 167, 171, 172] или дифторнитротетрафторуксусной кислоты (выход 95%) [168], щелочным гидролизом тетрафтор-2-нитро-1-нитроэтана (выход 58%) [170], взаимодействием тетрафтор-2-нитро-1-нитроэтана с гидроксидом калия в водном растворе (выход 70%) [169]. В качестве побочного продукта дифторнитроуксусная кислота образуется при щелочном гидролизе октафтор- β,β' -динитроэтоксипетана [170], нитровании 1,1,4,4-тетрафторбутана-2 тетраоксидом азота [142], окислении 1,1,4,4-тетрафтор-1,4-динитробутана-2 перманганатом калия [142] и при нитровании тетрафтор- или трифторхлорэтилена смесью серной и азотной кислот [173].

Описание синтеза [140]



В стеклянный сосуд емкостью 16 л, снабженный двумя трубками с кранами (примечание 1) и вакуумированный до остаточного давления 5-7 мм рт. ст. (примечание 2), вводят 26 г (0,28 моль) тетраоксид азота (одной порцией) и 7 л (0,30 моль) газообразного тетрафторэтилена. К концу трубки реактентов давление в реакторе выравнивается до атмосферного. Реактор герметизируют. По истечении 4 ч в реактор за счет создавшегося разрежения вносят 75 мл воды и энергично встряхивают при периодическом открывании одного из кранов. Водный раствор из реактора удаляют через короткую трубку и повторяют обработку водой. Объединенный водный

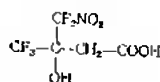
раствор фильтруют, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат над $MgSO_4$ и подвергают фракционной перегонке. Выход дифторнитроуксусной кислоты 23 г (65%); т. кип. 63–65°C при 15 мм рт. ст. (примечания 3 и 4).

При обработке дифторнитроуксусной кислоты PCl_5 при соотношении 1:1,21 образуется хлориддифторнитроуксусной кислоты. Реакцию можно ускорить добавлением дифторнитроуксусной кислоты к PCl_5 . Наблюдается энергичная реакция, сопровождающаяся отгонкой хлориддифторнитроуксусной кислоты. По окончании реакции смесь нагревают на водяной бане до 90–95°C. Дифтилат повторно перегоняют. Выход хлориддифторнитроуксусной кислоты 8 г (50%); т. кип. 52°C [140].

Примечания

1. Вторую трубку с краном следует деаэрировать, как и для результатов взаимодействия тетрафтора с азотом, с азотом образуются значительные продукты, что мешает провести к выходу трубки на створ во время приведения реакции.
2. Реакционный сосуд перед вакуумированием следует похолодить в чехле из плотной ткани.
3. Дифторнитроуксусная кислота токсична. При работе с ней обязательно следует защищать руки. Все работы по реакции реакционной смеси и перегонку дифторнитроуксусной кислоты следует проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу за защитной экраном из органического стекла. После работы с реакцией после дифторнитроуксусной кислоты должны обрабатываться раствором.
4. Полученная дифторнитроуксусная кислота содержит азот. Для получения сухой кислоты ее подвергают двух-трехкратной перегонке.

4,4,4-ТРИФТОР-3-ОКСИ-3-ДИФТОРНИТРОМЕТИЛМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА



$C_4H_2F_8NO_6$

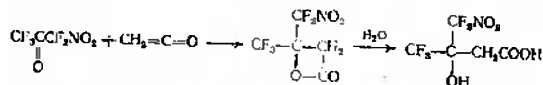
Мол. масса 253

4,4,4-Трифтор-3-окси-3-дифторнитрометилмасляная кислота — белое кристаллическое вещество. Растворима в эфире. Т. кип. 38°C [174].

Методы получения

4,4,4-Трифтор-3-окси-3-дифторнитрометилмасляную кислоту получают конденсацией пентафторнитрометана с кетоном с последующим гидролизом образующегося лактона (выход 80%) [174].

Описание синтеза

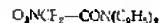


Лактон 4,4,4-трифтор-3-окси-3-дифторнитрометилмасляной кис-

лоты [141]. В двухгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную обратным холодильником и барбитажной трубкой, вносят 0,2 г (0,032 моль) пентрафторнитрометана и при охлаждении колбы до –30°C пропускают 2,1 г (0,05 моль) кетена. Реакционную массу фракционируют. Выход лактона 6,1 г (82%), т. кип. 68°C при 44 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3621, d_4^{20} 1,616 [141].

4,4,4-Трифтор-3-окси-3-дифторнитрометилмасляная кислота [174]. В двухгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную обратным холодильником, вносят 3,7 г (0,015 моль) лактона 4,4,4-трифтор-3-окси-3-дифтор-3-метилмасляной кислоты, 1 мл воды и несколько капель концентрированной H_2SO_4 и нагревают в течение 9 ч при 90°C. После охлаждения кристаллическую массу растворяют в эфире, раствор сушат над $MgSO_4$, эфир отгоняют. Выпавшие беловатые кристаллы сушат в эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 . Выход 4,4,4-трифтор-3-окси-3-дифтор-3-нитрометилмасляной кислоты 3,65 г (50%); т. лп. 38°C.

ДИЭТИЛАМИД ДИФТОРНИТРОКСУСНОЙ КИСЛОТЫ



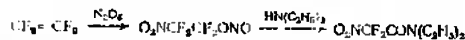
Мол. масса 199

Диэтиламид дифторнитроуксусной кислоты — бесцветная жидкость. Растворим в эфире. Т. кип. 93–94°C при 9 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4196, d_4^{20} 1,220 [175].

Методы получения

Диэтиламид дифторнитроуксусной кислоты получают взаимодействием тетрафтор-2-нитроэтиленитрита с диэтиламиноом в эфире при пониженной температуре (выход 55%) [175].

Описание синтеза [175]



Тетрафтор-2-нитроэтиленитрит [140]. В стеклянный сосуд емкостью 16 л, снабженный трубкой с краном и вакуумированный до остаточного давления 5–7 мм рт. ст., поочередно вводят 25 г (0,27 моль) N_2O_4 и 7 л (0,31 моль) газообразного тетрафторэтилена (примечание 1). Через 4 ч (примечание 2) продукты реакции с помощью вакуумно-описки переносят в лопатку, охлаждаемую жидким азотом (примечание 3). Конденсат из лопатки фракционируют. Выход тетрафтор-2-нитроэтиленитрита 36 г (67%); т. кип. 18°C (примечания 3, 4).

Диэтиламид дифторнитроуксусной кислоты [175]. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 30 мл абсолютного эфира и при охлаждении до –50°C переконденсируют 25 г

(0,27 моль) тетрафтор-2-нитроэтилнитрита. К полученному раствору при перемешивании в течение 1,5 ч добавляют по каплям раствор 38 г (0,5 моль) диметиламина в 50 мл абсолютного эфира. Температуру реакционной массы доводят до комнатной и продолжают перемешивание еще 10 мин, эфирный раствор уваривают. Остаток дважды перестояют в вакууме. Выход диметиламида дифторнитроуксусной кислоты 14 г (55%); т. кип. 92–93°C при 9 мм рт. ст.

Примечания

1. Тетрафторация удобно вводится с помощью газометра для реакционной камеры от взрывобезопасного ящика.
2. Увеличение продолжительности реакции до 16–24 ч не приводит к существенному увеличению выхода тетрафтор-2-нитроэтилнитрита.
3. Скорость нижнего движения в реакционном сосуде не должна превышать 20 мм рт. ст./мин. Для предотвращения «закупорки» доушки на проточной части должны быть достаточны широкими; узкими шлангами соединяют шланг с трубой и трубой.
4. При наличии в зоне реакции ожогов влаги в качестве побочного продукта возможно образование тетрафтор-2-нитроэтил-нитрата (т. кип. 23°C), являющегося продуктом реакции галогенокислоты. Для предотвращения образования ожогов азота необходимо исключить контакт тетрафтор-2-нитроэтил-нитрата с реакционной трубкой.

НИТРИЛ ТЕТРАФТОР-4-НИТРОКРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ



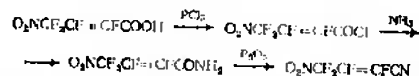
Мол. масса 184

Нитрил тетрафтор-4-нитрокротоновой кислоты — жидкость, обладающая слезоточивым действием. Т. кип. 97–99°C, d_4^{20} 1,3720, d_4^{20} 1,512 [176].

Методы получения

Нитрил тетрафтор-4-нитрокротоновой кислоты получают взаимодействием амида этой кислоты с фосфорным ангидридом (выход 49%) [176].

Описание синтеза [176]



Хлорангидрид тетрафтор-4-нитрокротоновой кислоты. В колбу Клайзена емкостью 50 мл, снабженную каплевой воронкой, термометром и исходящим холодильником, вносят 12 г (0,06 моль) PCl_5 и осторожно, по каплям, добавляют 12 г (0,06 моль) тетрафтор-4-нитрокротоновой кислоты (см. примечание). После прекращения выделения хлористого водорода (около 30 мин) каплевую воронку заменяют калийной трубкой и реакционную массу перестояют

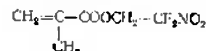
в вакууме. Выход хлорангидрида тетрафтор-4-нитрокротоновой кислоты 8 г (61%); т. кип. 65°C при 80 мм рт. ст.

Амид тетрафтор-4-нитрокротоновой кислоты. В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную барботажной трубкой, термометром и хлоркальциевой трубкой, вносят 7 г (0,03 моль) хлорангидрида тетрафтор-4-нитрокротоновой кислоты в виде раствора в 50 мл абсолютного эфира и при интенсивном перемешивании и охлаждении выпаривают эфир. Затем температуру реакционной массы доводят до комнатной, выпаривая осадок NH_4Cl отфильтровывают и промывают эфиром. Эфирные растворы объединяют, уваривают досуха, остаток перекристаллизовывают из горячей воды. Выход амида тетрафтор-4-нитрокротоновой кислоты 4 г (65%); т. пл. 80°C.

Нитрил тетрафтор-4-нитрокротоновой кислоты. В колбе Клайзена емкостью 50 мл тщательно смешивают 4 г (0,02 моль) амида тетрафтор-4-нитроперфторкритоновой кислоты и 2,8 г (0,02 моль) P_2O_5 . Затем колбу осторожно нагревают на минимуме горелки и отгоняют продукт. После контрольной перегонки над небольшим количеством P_2O_5 выход нитрила тетрафтор-4-нитрокротоновой кислоты 1,5 г (49%); т. кип. 97–99°C.

Примечание. Тетрафтор-4-нитрокротоновую кислоту получают с количественным выходом из нитрила тетрафтор-4-нитробутен-2-ола-1, образующегося при нитровании перфторбутандиена тетрафтор-4-нитроэтил-2-ола-1, с выходом 32% [176].

2,2-ДИФТОР-2-НИТРОЭТИЛОВЫЙ ЭФИР МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ



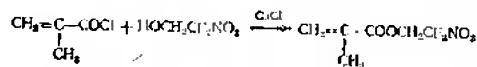
Мол. масса 195

2,2-Дифтор-2-нитроэтиловый эфир метакриловой кислоты — бесцветная подвижная жидкость. Растворим в органических растворителях. Т. кип. 65°C при 14 мм рт. ст. [177], 69–61°C при 10 мм рт. ст. [178]; n_D^{20} 1,3985 [177], 1,4030 [178]; d_4^{20} 1,308 [177], 1,289 [178].

Методы получения

2,2-Дифтор-2-нитроэтиловый эфир метакриловой кислоты получают ацилизацией дифторнитроэтанола хлорангидридом метакриловой кислоты (выход 73%) [177, 178].

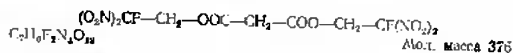
Описание синтеза [178]



В трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную мешалкой, канальным воронкой и обратным холодильником, помещают 9,75 г (0,077 моля) дифтордигидроэтиленгликоля, 0,4 г (0,004 моля) CuCl_2 и аналитическое количество пиросалюла. При перемагнивании добавляют по каплям 10,5 г (0,1 моля) хлорэтилхлорида метакрилового кислоты. Реакционную массу нагревают в течение 6 ч при 100°C, охлаждают, энергично встряхивают с 20 мл воды, органический слой отделяют, промывают раствором NaHCO_3 водой, сушат над MgSO_4 и перегоняют в вакууме. Выход 2,2-дифторнитроэтиленового эфира метакрилового кислоты 11 г (73%); т. кип. 59–61°C при 10 мм рт. ст.

Аналогичным способом получают 2,2-дифтор-2-нитроэтиловый эфир акрилового кислоты (т. кип. 62–63°C при 12 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4018, d_4^{20} 1,3482; выход 35,5%), 2,2-дифтор-2-нитроэтилсульфатный эфир акрилового кислоты (т. кип. 59°C при 7 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4002, d_4^{20} 1,2816; выход 33%), 2,2-дифтор-2-нитроэтилэтиловый эфир метакрилового кислоты (т. кип. 66–69°C при 6 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4065, d_4^{20} 1,2186; выход 32%) [178]. 2-Фтор-2-дифтор-2-нитроэтиловый эфир акрилового кислоты (т. кип. 48°C при 0,5 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3802, d_4^{20} 1,3465; выход 45%) и 2-фтор-2-нитроэтиловый эфир акрилового кислоты (т. кип. 89°C при 1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4426, d_4^{20} 1,2498; выход 66%) [179].

БИС(2-ФТОР-2,2-ДИНИТРОЭТИЛОВЫЙ) ЭФИР МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

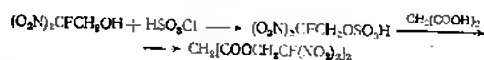


Бис(2-фтор-2,2-динитроэтиловый) эфир малоновой кислоты — белое кристаллическое вещество. Т. пл. 48°C [181].

Методы получения

Бис(2-фтор-2,2-динитроэтиловый) эфир малоновой кислоты получают взаимодействием малоновой кислоты с моно-2-фтор-2,2-динитроэтилсульфатом (выход 78%) [180] и ацилированием 2-фтор-2,2-динитроэтанола малоновой кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты [181] или ангидрида трифторуксусной кислоты с выходом до 63% [182].

Описание синтеза [180]

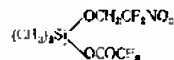


Моно-2-фтор-2,2-динитроэтилсульфат. В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром, канальной воронкой и газоотводной трубкой, помещают 13,7 г (0,12 моля) хлорэтилхлорида метакрилового кислоты и при перемешивании при 10–15°C по каплям добавляют 15,4 г (0,1 моля) 2-фтор-2,2-динитроэтанол:

Затем повышают температуру до 40°C и перемешивают до прекращения выделения HCl . Реакционную массу охлаждают и перегоняют в токе сухого азота. Выход моно-2-фтор-2,2-динитроэтилсульфата 18,7 г (80%); т. кип. 122–123°C при 1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4448, d_4^{20} 1,750.

Бис(2-фтор-2,2-динитроэтиловый) эфир малоновой кислоты. К 2,35 г (0,01 моля) моно-2-фтор-2,2-динитроэтилсульфата при 10–15°C добавляют 0,6 г (0,006 моля) малоновой кислоты. Реакционную массу выдерживают 2 ч при 50°C, охлаждают и выливают на лед. Вышедший осадок промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из дихлорэтана. Выход бис(2-фтор-2,2-динитроэтиленового) эфира малоновой кислоты 1,5 г (78%); т. пл. 48–49°C.

ДИМЕТИЛ(2,2-ДИФТОР-2-НИТРОЭТОКСИ)ТРИФТОРАЦЕТОКСИСИЛАН



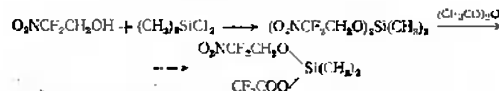
Мол. масса 297

Диметил(2,2-дифтор-2-нитроэтокси)трифторацетоксисилан — жидкость. Т. кип. 50°C при 1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3541, d_4^{20} 1,284 [183].

Методы получения

Диметил(2,2-дифтор-2-нитроэтокси)трифторацетоксисилан получают взаимодействием диметилбис(2,2-дифтор-2-нитроэтокси)силана с ангидридом трифторуксусной кислоты при нагревании (выход 24%) [183].

Описание синтеза [183]

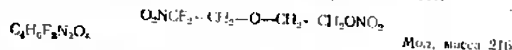


Диметилбис(дифторнитроэтокси)силан. В четырехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную мешалкой, канальной воронкой, барботажной трубкой и обратным холодильником, помещают 12,7 г (0,1 моля) дигидрофторэтанол и при перемешивании осторожно добавляют 6,5 г (0,05 моля) диметилдихлорсилана. Через реакционную смесь пропускают сухой газообразный азот при перемешивании и нагревании до 60°C до прекращения выделения хлористого водорода (3–4 ч). Выход диметилбис(дифторнитроэтокси)силана 9,8 г (63%); т. кип. 83°C при 1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3861, d_4^{20} 1,327.

Анализом методом попутной титрации (дифториднитроокси)соединения (т. кип. 160°C при 1 мм рт. ст., d_4^{20} 1,3802, d_4^{20} 1,611, выход 65%), метилдифториднитрооксиэтилен (т. кип. 115°C при 1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3855, d_4^{20} 1,481; выход 85%), дифтордифториднитрооксиэтилен (т. кип. 60°C при 30 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3766, d_4^{20} 1,138, выход 72%), [183], винилдифториднитрооксиэтилен (т. кип. 86°C при 1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3758, d_4^{20} 1,294, выход 60%), этилдифториднитрооксиэтилен (т. кип. 98-101°C при 1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,372, d_4^{20} 1,390; выход 70%) [181].

Диметил (2,2-дифтор-2-нитроэтокси)трифторацетоксисилан. В круглодонную колбу емкостью 50 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 9,3 г (0,03 моль) диметилдифториднитрооксиэтилена и 6,4 г (0,03 моль) ангидрида трифторуксусной кислоты, кипятят в течение 6 ч, а затем перегоняют в вакууме. Выход диметил (2,2-дифтор-2-нитроэтокси)трифторацетоксисилана 2,5 г (28%); т. кип. 50°C при 1 мм рт. ст.

2-(2,2-ДИФТОР-2-НИТРОЭТОКСИ)ЭТИЛНИТРАТ

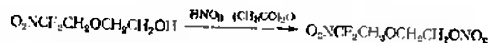


2-(2,2-Дифтор-2-нитроэтокси)этилнитрат жидкость. Т. кип. 109-110°C при 1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4123, d_4^{20} 1,478 [162].

Методы получения

2-(2,2-Дифтор-2-нитроэтокси)этилнитрат получают нитрованием 2-(2,2-дифтор-2-нитроэтокси)этилена концентрированной азотной кислотой в уксусном ангидриде при 0°C (выход 50%) [162].

Описание синтеза [162]



В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 120 г (1,2 моль) уксусного ангидрида и при перемешивании в охлаждении до 0°C добавляют по каплям 46,3 г (0,736 моль) 98%-ной HNO_3 . К полученной смеси при 0°C и перемешивании добавляют по каплям 10,2 г (0,06 моль) 2-(2,2-дифтор-2-нитроэтокси)этилена и выдерживают 30 мин. Затем охлаждают, органический слой отделяют, разбавляют его эфиром, промывают водой и сушат над MgSO_4 . Эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 2-(2,2-дифтор-2-нитроэтокси)этилнитрата 6,5 г (50%); т. кип. 109-113°C при 1 мм рт. ст.

БИС(2-ФТОР-2,2-ДИНИТРОЭТИЛ)НИТРАМИН



Бис (2-фтор-2,2-динитроэтил)нитрамин - белое кристаллическое вещество. Т. пл. 86°C [185].

Методы получения

Бис (2-фтор-2,2-динитроэтил)нитрамин получают нитрованием бис (2-фтор-2,2-нитроэтил)амина смешанной серией азотной кислот (выход 70%) или фторированной дихлорсоевой, дихлорсоевой или диметилсоевой солей бис (2,2-динитроэтил)нитрамина газобразным фтором (выход до 45%) [185].

Описание синтеза [185]



Бис (2-фтор-2,2-динитроэтил)амин. В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратной хлоркальциевой трубкой, помещают раствор 15,4 г (0,1 моль) 2-фтор-2,2-динитроэтанола в 150 мл воды (примечание 1) и при перемешивании при 50°C в течение 4 ч добавляют по каплям 34 мл 5%-ного водного раствора NH_3 , поддерживая pH среды 7,5-8,0. Затем реакционную смесь перемешивают 30 мин. Образовавшаяся масса отделяют, промывают водой и сушат над MgSO_4 . Получают 10,3 г (30%) бис (2-фтор-2,2-динитроэтил)амина в виде медленно кристаллизующейся жидкости, т. пл. 42-43°C.

Бис (2-фтор-2,2-динитроэтил)нитрамин. В четырехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром и хлоркальциевой трубкой, помещают 110 г концентрированной H_2SO_4 (d 1,84) и при перемешивании в охлаждении ледяной водой добавляют небольшими порциями 10 г (0,035 моль) бис (2-фтор-2,2-динитроэтил)амина. К полученному раствору при перемешивании при 0-5°C добавляют 36 г концентрированной HNO_3 (d 1,5). Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре 2 ч и затем выливают на измельченный лед (600 г). Осадок отфильтровывают, промывают ледяной водой и перекристаллизуют из смеси петролейного эфира с дихлорэтаном (примечание 2). Выход бис (2-фтор-2,2-динитроэтил)нитрамина 8,1 г (70%); т. пл. 86°C.

Примечания

1. 2-Фтор-2,2-динитроэтанол при попадании на кожу вызывает болезненные ожоги. Работать с ним необходимо с соблюдением мер предосторожности. Нужно избегать резких движений и нервничать.

Однотипный 2-фтор-2-метилпропанол-1, 88.
 2. Органические соединения, содержащие нитрогеновые группы, при работе с ними ведутся осторожно, особенно при работе с ариламиновыми соединениями.

2-(ДИФТОРАМИНО)-2-МЕТИЛПРОПАН



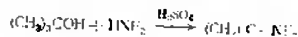
Мол. масса 109

2-(Дифторамино)-2-метилпропан — бесцветная, взрывоопасная жидкость. $t_{\text{кип.}}$ 57,5—58,5°C при 742 мм рт. ст., d_4^{20} 1,3470, d_4^{25} 0,952 [186].

Методы получения

2-(Дифторамино)-2-метилпропан получают взаимодействием *трет*-бутанового спирта с дифтораминном в присутствии серной кислоты (выход 63%) [186] и при алкилировании дифторамина изобутиленом [187].

Описание синтеза [186]



Осторожно, взрывоопасно!

В круглодонную колбу с отщипнутым горлом емкостью 1 л, снабженную манометром (примечание 1), вносят 2,86 г 72%-ной H_2SO_4 , 4,45 г (0,06 моль) *трет*-бутанола и при охлаждении до —78°C конденсируют 3,2 г (0,06 моль) дифторамина (примечание 2). Реакционную колбу герметизируют, охлаждение снимают. После распада смеси H_2SO_4 в реактор с помощью шприца вводят 8–10 капель 100%-ной H_2SO_4 . Летучие продукты извлекают из реактора с помощью вакуума масляного насоса и ловушку, охлаждаемую до —78°C. Конденсат перегоняют в токе азота (примечание 3). Выход 2-(дифторамино)-2-метилпропана 3,9 г (63%); $t_{\text{кип.}}$ 57,5—58,5°C при 742 мм рт. ст.

Для получения чистого вещества 2-метилпропан-2-ол с дифторамином подвергают 2-(дифторамино)-2-метилпропан ($t_{\text{кип.}}$ 57,5—58,5°C, d_4^{20} 1,3690, d_4^{25} 0,958; выход 75%) [186].

Примечания

1 В качестве манометра используют U-образную трубку, запаянную на одном конце с высотой стекла 400 мм. Для предотвращения разбора трубки при возникновении избыточного давления в реактор к главному открытому концу трубки соединяют с ловушкой.

2 Дифторамин — бесцветный газ с характерным запахом, $t_{\text{кип.}}$ —23°C. Ложится при фазовых переходах складки в газопрозрачную пленку. С легкими органическими веществами образует взрывоопасные смеси, особенно в присутствии воды.

Наиболее безопасный метод получения дифторамина является обработка жидкого раствора N,N -дифтороансилами серной кислотой [188]. Предостережения

этого метода является высокая способность N,N -дифтороансилов. В некоторых случаях дифторамин и дифтораторные вещества могут быть получены, например, трифенилдифторамин (трифенилдифтораминметан) конденсацией H_2SO_4 и азота [189].

Работа с дифторамином требует специальных мер предосторожности. Все операции должны проводиться на мелкой брызговой скалке. Аппаратура должна быть оборудована дистанционным управлением процессом с помощью манипулятора. Коммуникация для подачи дифторамина должна быть оборудована резервным рубком, однако срок их службы не должен превышать 10 лет.

3 Органические соединения, содержащие дифтораминогруппы, особенно в смеси с водой, поэтому все операции с готовыми продуктами необходимо проводить с осторожностью при предосторожности, обычных для работ с ариламиновыми соединениями, отягощенными высокой токсичностью. Дезактивацию следует проводить с помощью жидкой смеси $NaOH$ и органических растворителей (этанол, ацетон, CCl_4) и водой (или спиртом) и водой. Кубовые остатки необходимо дезактивировать в большом количестве органических растворителей и затем осторожно разложить 10%-ным спиртовым раствором щелочи.

Перегонку и выпаривание дифтораминопродуктов следует осуществлять при температуре не выше 90–100°C.

При любых взаимодействиях с органическими дифтораминопроизводными (веществами, содержащими функциональные группы) взаимодействие должно быть ограничено — только в органическом стекле и в жестяных банках. Переноска и хранение веществ должны осуществляться в небольших специальных контейнерах.

Запрещается взаимодействие с металлами (например, с металлами), в которых хлорные органические дифтораминопроизводные, следует избегать взаимодействия, образующие токсичные дифториды металлов.

ТРИФИЛДИФТОРАМИН (ТРИФЕНИЛДИФТОРАМИНОМЕТАН)



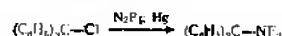
Мол. масса 265

Трифенилдифторамин — белое кристаллическое вещество. Растворим в органических растворителях. $t_{\text{пл.}}$ 82–83°C [190].

Методы получения

Трифенилдифторамин получают взаимодействием трифенилхлорометана с тетрафтортиразинном в присутствии металлической ртути (выход 81%) [190].

Описание синтеза [190]



Осторожно, взрывоопасно!

В трехгорную колбу емкостью 1 л, снабженную U-образным трубным манометром (см. примечание 1 из с. 108), каплей воронкой, барботажной трубкой в магнитной мешалкой, помещают раствор 7 г (0,025 моль) трифенилхлорометана в 400 мл хлорбензола. Колбу вакуумируют, подают в нее тетрафтортиразин (см. примечание) до давления 675 мм рт. ст. и при перемешивании вводят несколько капель ртути с помощью шприца. При этом дан-

ление в реакционной колбе уменьшается (5 мм рт. ст./мин). Через 15 мин в реактор подают новую порцию тетрафторгидразина до давления 675 мм рт. ст. и вновь издают несколько капель ртути. Операцию повторяют до тех пор, пока давление не перестанет уменьшаться (всего расходуют около 1 л тетрафторгидразина и 50 г ртути). После этого перемешивание продолжают еще в течение 1 ч. Избыток тетрафторгидразина удаляют и вакууме. В реактор вводят азот, реакционную массу отделяют от ртути и ее солей деактивируют. Хлорбензол удаляют и вакууме, остаток растворяют в н-гексане, раствор фильтруют, растворитель удаляют, а твердый остаток перекристаллизовывают из метанола. Выход триглицидоформина 6,0 г (81%); т. пл. 82—83°C.

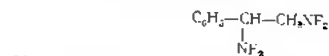
Примечание. Тетрафторгидразин — газ с характерным запахом, т. кип. -73°C, токсичен. Смеси, содержащие тетрафторгидразин и органические вещества, в присутствии кислорода могут взорваться, особенно при повышенной температуре.

Работа с тетрафторгидразином требует специальных мер предосторожности. Все операции должны производиться в малой бюбковой колбе с тщательно заточенным пробирочником, который должен быть постоянно закрыт.

Азот, который для получения тетрафторгидразина заготавливается на медной перекисной стали (за короткое время) и в местах стыковки газорегуляторов, жидкостных и газовых трубок, срок службы которых не должен превышать 1—2 месяца).

Отсутствие газа после закрытия и поминутной трубки должны быть направлены непосредственно в колбу выходящей вентиляции.

1,2-БИС(ДИФТОРАМИНО)ЭТИЛБЕНЗОЛ



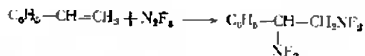
Мол. масса 208

1,2-Бис(дифторамино)этилбензол — прозрачная бесцветная жидкость. Растворим в органических растворителях. Т. кип. 60°C при 3 мм рт. ст., d_4^{20} 1,4648, d_4^{25} 1,298 [191].

Методы получения

1,2-Бис(дифторамино)этилбензол получают взаимодействием тетрафторгидразина со стиролом (выход 21%) [191].

Описание синтеза [191]



Осторожно, взрывоопасно!

Круглодонную колбу емкостью 1 л с оттянутым горлом, соединенную с П-образным ртутным манометром и двумя трубками для изолированного ввода газов (примечание 1), промывают азотом

(путем трехкратного вакуумирования и заполнения ее азотом). После вакуумирования колбы до остаточного давления 3—5 мм рт. ст. в нее вводят 9,4 г (0,09 моль) стирола, стабилизированного гидрохиноном, и 2 л (0,09 моль) газообразного тетрафторгидразина (примечание 2). Колбу герметизируют и выдерживают при комнатной температуре в течение 20 ч. После этого реакционную колбу вновь трижды промывают азотом, жидкие продукты сливают и фракционируют в токе азота (примечание 3). Выход 1,2-бис(дифторамино)этилбензола 4,1 г (21%); т. кип. 60°C при 3 мм рт. ст.

Аналогичным методом при взаимодействии эквивалентных алифилов с тетрафторгидразином получают 1,2-бис(дифторамино)этанол (т. кип. 97°C, d_4^{20} 1,3528, d_4^{25} 1,202, выход 32%), 2,3-бис(дифторамино)-2,3-дигидробутан (т. пл. 92°C; выход 42%) [191].

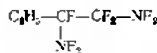
Примечания

1. В качестве соединительной коммуникации применяют целлюлозную вакуумную трубку.

2. Свойства тетрафторгидразина и меры безопасности при работе с ним см. с. 130.

3. Меры безопасности при работе с органическими дифтораминосоединениями см. с. 109.

[1,2-ТРИФТОР-1,2-БИС(ДИФТОРАМИНО)ЭТИЛ]БЕНЗОЛ



$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_5\text{N}_2$

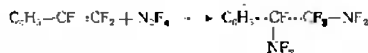
Мол. масса 262

[1,2,2-Трифтор-1,2-бис(дифторамино)этил]бензол — жидкость. Т. кип. 65°C при 30 мм рт. ст., d_4^{20} 1,4131, d_4^{25} 1,4380 [166].

Методы получения

[1,2,2-Трифтор-1,2-бис(дифторамино)этил]бензол получают взаимодействием α,β,β -трифторстирола с тетрафторгидразином (выход 60%) [166].

Описание синтеза [166]



Осторожно, взрывоопасно!

В барботажную колонку (примечание 1), снабженную обратным холодильником с разводящей трубкой, которая выведена в короб выходящей вентиляции, помещают раствор 6,0 г (0,038 моль) α,β,β -трифторстирола в 70 мл безводного этилбензоата. Колонку продувают азотом в течение 30 мин со скоростью 4—5 л/ч, затем при циркуляции воды, уменьшенной температуре 60°C, продувают тетрафторгидразином в течение 3 ч со скоростью 1 л/ч. После охлаждения реакционной массы колонку продувают азотом, жидкость

переносит в мерную колбу емкостью 150 мл, растворитель удаляют, а остаток перегоняют в вакууме в токе азота (примечание 2). Выход 1,1-бис(дифторамино)-1,2-бис(циклогексано)этан-2-ола (6,0 г (60%); т. кип. 65°C при 30 мм рт. ст.).

Примечания

1. Барботажная колонка представляет собой стеклянную трубку высотой 40 см и диаметром 18–20 мм, к отпущенному нижнему концу которой припаяны края, а к верхнему — шланг (типа № 14). Для лучшего дренажа на расстоянии 10 см от колонки на расстоянии 30–35 мм от краев вставляют пористую стеклянную пластинку (типа № 3). Сверху по всей рабочей длине колонки имеет завальфу для циркуляции охлаждающей (воды).

2. Соединяя тетрафторэтиленом и хлором, предотвращается при работе с ним.

3. Меры предосторожности при работе с органическими дифтораминопроизводными см. с 109.

1,1-БИС(ДИФТОРАМИНО)ЦИКЛОГЕКСАН



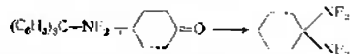
Мол. масса 186

1,1-Бис(дифторамино)циклогексан — подвижная жидкость. Растворим в органических растворителях. Т. кип. 60°C при 20 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4080, d_4^{20} 1,284 [192].

Методы получения

1,1-Бис(дифторамино)циклогексан получают взаимодействием циклогексанола с трифторидом фосфора в присутствии серной кислоты (выход 52%) [92] или с дифторамином в присутствии сильных протонизирующих агентов — серной или хлорсульфоновой кислот (выходы 40 и 60% соответственно) [193, 194]. С небольшим выходом 1,1-бис(дифторамино)циклогексан образуется при взаимодействии циклогексанола с N,N-дифторомочевой в растворе серной кислоты [195] и при обработке 1-хлор-1-нитроциклогексана дифторамином в серной кислоте [196].

Описание синтеза [192]

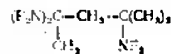


В четырехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, вносят 100 мл концентрированной H_2SO_4 (d 1,84) и при перемешивании в течение 2,5 ч по каплям добавляют раствор 6,7 г (0,068 моль) циклогексанола и 40 г (0,135 моль) трифторидфосфора (синтез см. с 109) в 140 мл CCl_4 . Затем реакционную массу

перемешивают 1 ч, верхний слой отделяют, трижды промывают с 50 мл воды порциями по 100 мл и сушат над $MgSO_4$. Растворитель удаляют, а остаток перегоняют в вакууме в токе азота (см. примечание). Выход 1,1-бис(дифторамино)циклогексана 6,5 г (52%); т. кип. 60°C при 20 мм рт. ст.

Примечание. О мерах предосторожности при работе с дифтораминопроизводными см. с 109.

2,2,4-ТРИС(ДИФТОРАМИНО)-4-МЕТИЛПЕНТАН



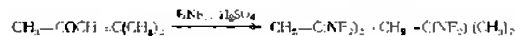
Мол. масса 239

2,2,4-Трис(дифторамино)-4-метилпентан — бесцветная подвижная жидкость с характерным запахом. Растворим в органических растворителях. Склонен к взрыву от удара. Т. кип. 44–45°C при 2 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3889, d_4^{20} 1,331 [197].

Методы получения

2,2,4-Трис(дифторамино)-4-метилпентан получают взаимодействием окиси мезитила с N,N-дифтормочевой в присутствии серной кислоты (выход 50%) [195] или с дифторамином в присутствии 5%-ного олеума (выход 40%) [197]. С небольшим выходом 2,2,4-трис(дифторамино)-4-метилпентан образуется при обработке 4-(дифторамино)-4-метилпентанола-2 дифторамином в растворе 5%-ного олеума [198].

Описание синтеза [197]



Осторожно, взрывоопасно!

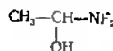
В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой с термостатно припаянным датчиком, капиллярной воронкой, барботажной трубкой и обратным холодильником, охлажденным сухим льдом (примечание 1), в атмосфере азота помещают раствор 3,0 г (0,03 моль) окиси мезитила в 10 мл абсолютного хлористого метилена и затем перекомандируют 5,3 г (0,1 моль) дифторамина (примечание 2) и при перемешивании и охлаждении при -5–-10°C осторожно, по каплям, добавляют 10 мл 5%-ного олеума. Реакционную массу перемешивают при 0°C в течение 4 ч и оставляют на ночь при комнатной температуре. Органический слой отделяют, промывают его водой и сушат над $MgSO_4$. Растворитель удаляют в вакууме, а остаток перегоняют в токе азота (см. примечание на с. 109). Выход 2,2,4-трис(дифторамино)-4-метилпентана 2,9 г (40%); т. кип. 44–45°C при 2 мм рт. ст. (примечание 3).

Анализ методом ион-хроматографии соответствующих катионов с дифтораммином получают 2,2,4-трифтораминоэтанол (т. кип. 36°C при 6 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3752, d_4^{20} 1,385, выход 20%), 2,2,4-трифторамино-3-метилбутанол (т. кип. 55°C при 15 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3810, d_4^{20} 1,378, выход 40%) [197], 1,4,3-трифтораминопропанол (т. кип. 52°C при 27 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3672, d_4^{20} 1,324; выход 72%) [197, 199], 2,2-бис(дифторамино)-5-дигексокан (т. кип. 93°C при 2 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4160, d_4^{20} 1,337, выход до 65%) [193], этиловый эфир 5,5-бис(дифторамино)гексановой кислоты (т. кип. 53°C при 2 мм рт. ст., выход 84%) [200].

Примечания

1. Для изоляции реактора от внешней среды верхний конец холодильника соединяют с резиновой камерой от холодильного агрегата.
2. О свойствах дифтораммина и мерех безопасности при работе с ним см. с. 106 сл.
3. О мерах безопасности при работе с органическими дифторамминосоединениями см. с. 109.

1-(ДИФТОРАМИНО)ЭТАНОЛ



$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}_2\text{NO}$

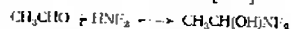
Мол. масса 97

1-(Дифторамино)этанол подвижная бесцветная жидкость. Растворим в органических растворителях. Т. кип. 52—55°C при 150 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3584, d_4^{20} 1,223 [201].

Методы получения

1-(Дифторамино)этанол получают конденсацией дифтораммина с ацетальдегидом (выход 82%) [201, 202].

Описание синтеза [201]



Осторожно, взрывоопасно!

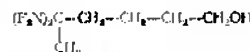
В ампулу емкостью 25 мл помещают 5,2 (0,12 моль) ацетальдегида. При охлаждении до —78°C ампулу вакуумируют и конденсируют в нее 6 г (0,11 моль) дифтораммина (примечания 1, 2). Охлаждение снимают. После того как реакционная смесь примет комнатную температуру, ампулу продувают азотом и переселяют реакционную массу в вакууме в торе азота (примечание 3). Выход 1-(дифторамино)этанола 9 г (82%); т. кип. 52—55°C при 150 мм рт. ст.

Анализическим методом на основе соответствующих алифатических дифторамминов получают 1-(дифторамино)пропанол (т. кип. 48—50°C при 150 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3470, d_4^{20} 1,3771; выход 84%), 1-(дифторамино)пропанол (т. кип. 44—46°C при 50 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4332, d_4^{20} 1,1674, выход 62%), 1-(дифторамино)бутанол (т. кип. 52—56°C при 50 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3875, d_4^{20} 1,0763; выход 60%) [202].

Примечания

1. Для герметизации ампулы удобно использовать толстостенную резиновую трубку с хлоропреном.
2. О свойствах дифтораммина и мерех безопасности при работе с ним см. с. 106 сл.
3. О мерах безопасности при работе с органическими дифторамминосоединениями см. с. 109.

5,5-БИС(ДИФТОРАМИНО)ГЕКСАНОЛ-1



$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{F}_4\text{N}_4\text{O}$

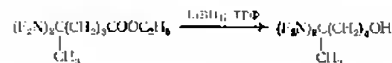
Мол. масса 204

5,5-Бис(дифторамино)гексанол-1 — бесцветная жидкость. Растворим в органических растворителях (эфир, тетрагидрофуран, хлористый метилен), нерастворим в воде. Т. кип. 53°C при 0,1 мм рт. ст. [200].

Методы получения

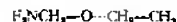
5,5-Бис(дифторамино)гексанол-1 получают восстановлением этилового эфира 5,5-бис(дифторамино)гексановой кислоты боргидридом лития (выход 49%) [200].

Описание синтеза [200]



В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 1 г LiBH_4 и 25 мл тетрагидрофурана и при перемешивании и охлаждении ледяной водой осторожно, по каплям, в течение 30 мин добавляют раствор 2,5 г (0,01 моль) этилового эфира 5,5-бис(дифторамино)гексановой кислоты (синтез см. с. 121 сл.) и 5 мл тетрагидрофурана. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 4 ч и оставляют на ночь. Затем при перемешивании добавляют по каплям 25 мл ледяной воды и через 30 мин экстрагируют эфиром (3 раза по 20 мл). Эфирный раствор сушат над MgSO_4 , эфир удаляют, остаток перегоняют в вакууме. Выход 5,5-бис(дифторамино)гексанола-1 1,0 г (49%), т. кип. 53°C при 0,1 мм рт. ст.

ДИФТОРАМИНОМЕТИЛЭТИЛОВЫЙ ЭФИР



$\text{C}_3\text{H}_7\text{F}_2\text{NO}$

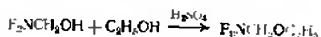
Мол. масса 114

Дифтораминометилаэтиловый эфир — прозрачная бесцветная жидкость. Растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т. кип. 72°C, n_D^{20} 1,3136, d_4^{20} 1,0733 [203].

Методы получения

Дифтораминометилаэтиловый эфир получают взаимодействием дифтораминометанола с абсолютным этанолом в присутствии концентрированной серной кислоты (выход 62%) [203].

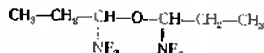
Описание синтеза [203]



В трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную механической мешалкой, обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой и термометром, помещают 3,0 г (0,036 моль) дифтораминометанола (кипит. см. с. 114) и 2,0 г (0,043 моль) абсолютного этилового спирта и при охлаждении до 0°C и перемешивания добавляют по каплям концентрированную H_2SO_4 до помутнения реакционной массы (3–5 мл). Затем прибавляют еще 2 мл H_2SO_4 и перемешивают смесь в течение 10–15 мин. После расщепления реакционной массы органический слой отделяют, промывают равным объемом ледяной воды, сушат над $MgSO_4$ и перегоняют в токе азота. Выход дифтораминометилаэтилового эфира 2,5 г (62,5%); т. кип. 72°C.

Аналогичным методом получают дифтораминометилапропиловый эфир (т. кип. 81–83°C, n_D^{20} 1,3278, d_4^{20} 1,028; выход 40%), дифтораминометилаизопропиловый эфир (т. кип. 92–93°C, n_D^{20} 1,3590, d_4^{20} 1,041; выход 64%), дифтораминометилаизобутиловый эфир (т. кип. 86°C, n_D^{20} 1,3548, d_4^{20} 1,033; выход 58%), дифтораминометилапентановый эфир (т. кип. 63–65°C при 150 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3702, d_4^{20} 1,008; выход 45,5%) [203, 204]. 1-(дифторамин)этилэтилэтиловый эфир (т. кип. 65–67°C, n_D^{20} 1,3470, d_4^{20} 1,062; выход 43%), 1-(дифторамин)этилпропиловый эфир (т. кип. 48–50°C при 150 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3588, d_4^{20} 1,055; выход 65%), 1-(дифторамин)этилметилэтилэтиловый эфир (т. кип. 52–54°C при 150 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3693, d_4^{20} 1,000; выход 59,4%) и 1-(дифторамин)этилдиэтилэтилэтиловый эфир (т. кип. 54°C при 160 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3628, d_4^{20} 0,9924; выход 54%) [203].

1,1'-БИС(ДИФТОРАМИНО)ДИПРОПИЛОВЫЙ ЭФИР



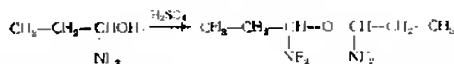
Мол. масса 204

1,1'-Бис(дифторамин)дипропиловый эфир — подвижная жидкость. Растворим в органических растворителях. Т. кип. 39–60°C при 50 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3742, d_4^{20} 1,176 [205].

Методы получения

1,1'-Бис(дифторамин)дипропиловый эфир получают этерификацией 1-дифтораминпропанола в присутствии концентрированной серной кислоты (выход 65,4%) [205]. 1,1'-Бис(дифторамин)дипропиловый эфир образуется в качестве побочного продукта при взаимодействии пропилового альдегида с дифторамином в присутствии протонирующих агентов [202].

Описание синтеза [205]

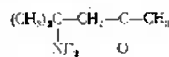


Осторожно, жгучеопасно!

В четырехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и хлоркальциевой трубкой, вносят 4,8 г (0,05 моль) 1-дифтораминпропанола и при охлаждении до –10°C и перемешивания добавляют по каплям 2 мл концентрированной H_2SO_4 (d 1,84). После расщепления реакционной массы верхний слой отделяют и перегоняют в вакууме (см. примечание 3 на с. 109). Выход 1,1'-бис(дифторамин)дипропилового эфира 2,8 г (65%); т. кип. 59–60°C при 50 мм рт. ст.

Анализ. Чистым методом получены 1,1'-бис(дифторамин)диэтилэтиловый эфир (т. кип. 71°C при 30 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3416, d_4^{20} 1,2082; выход 48%), 1,1'-бис(дифторамин)диэтилпропиловый эфир (т. кип. 40–42°C при 150 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3428, d_4^{20} 1,416; выход 16%), 1,1'-бис(дифторамин)диэтилэтилэтилэтиловый эфир (т. кип. 61°C при 10 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3668, d_4^{20} 1,119; выход 72%) [202].

4-(ДИФТОРАМИНО)-4-МЕТИЛПЕНТАНОН-2



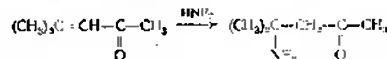
Мол. масса 161

4-(Дифторамин)4-метилпентанон-2 — бесцветная подвижная жидкость. Растворим в органических растворителях. Т. кип. 78°C при 50 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4008, d_4^{20} 1,082 [206].

Методы получения

4-(Дифторамин)4-метилпентанон-2 получают взаимодействием окиси мезитила с дифторамином (выход 41%) [206, 207].

Описание синтеза [206]

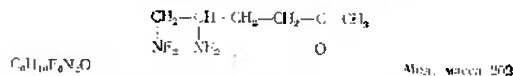


В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой с герметичным раствором, барботажной трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым сухим льдом, вносят 4,95 г (0,05 моль) окиси метилла в виде раствора в 10 мл сухого хлористого метилена и при интенсивном перемешивании при 0°C переконденсируют 3,3 г (0,1 моль) дифторамин (примечание 1). Реакционную массу перемешивают в течение 5 ч при 0°C и оставляют на ночь при комнатной температуре, затем промывают водой, сушат и перегоняют в токе азота. Выход 4-бис(дифторамино)-4-метилпентанона-2 3,4 г (44%); т. кип. 73°C при 50 мм рт. ст. (примечание 2).

Примечания

1. О свойствах дифторамин и мерах безопасности при работе с ним см. 108 ст.
2. О мерах безопасности при работе с окисью метилла дифторамино окислы см. с. 109.

1,2-БИС(ДИФТОРАМИНО)ГЕКСАНОН-5

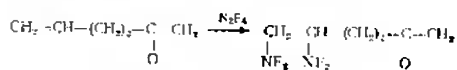


1,2-Бис(дифторамино)гексанон-5 бесцветная, подвижная, неустойчивая при длительном хранении жидкость. Растворим в обычных органических растворителях, нерастворим в воде. Т. кип. 65-66°C при 2 мм рт. ст. [208], 58°C при 0,1 мм рт. ст. [209]; n_D^{20} 1,3996 [208], 1,3987 [209]; d_4^{20} 1,292 [208].

Методы получения

1,2-Бис(дифторамино)гексанон-5 получают присоединением тетрафторгидразина к гексан-1-олу-5 (выход 85%) [208, 209].

Описание синтеза [208]



В барботажную колонку (устройство см. с. 112), снабженную обратным холодильником с газоотводной трубкой, вносят 8 г (0,08 моль) гексан-1-ола-5 и 90 мл безводного бутанолата. Колонку продувают азотом в течение 30 мин со скоростью 4-5 д/л, затем при 90°C в течение 16 ч пропускают 2,3 л (0,1 моль) тетрафторгидразина (примечания 1, 2). После охлаждения до комнатной температуры колонку вновь продувают азотом, реакционную массу сливают через край, растворитель удаляют, и остаток пере-

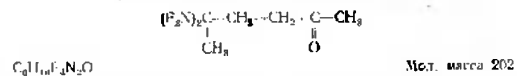
гоняют в вакууме в токе азота (примечание 3). Выход 1,2-бис(дифторамино)гексанон-5 11 г (85%); т. кип. 65-66°C при 2 мм рт. ст.

Анализическим методом получены 1,2-бис(дифторамино)гексанон-4 (т. кип. 75-76°C при 12 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3875, d_4^{20} 1,307; выход 61%), 1,2-бис(дифторамино)-2-метилбутанон-3 (т. кип. 59-57°C при 30 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3830, d_4^{20} 1,311; выход 60%) и 2,3-бис(дифторамино)-2-метилпентанон-4 (т. кип. 51-54°C при 10 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3997, d_4^{20} 1,283; выход 50%) [208].

Примечания

1. Меры предосторожности при работе с тетрафторгидразином см. с. 113.
2. Процесс можно ускорить, если смесь подвергнуть реакционную массу, превратить в форму тетрафторгидразина в продукте изометрической реакции 30 мин. Приблизительно процесс по приведенной схеме. Кроме того, быть герметичной во избежание попадания реакционной массы в газопроводы.
3. О мерах предосторожности при работе с окисью метилла дифторамино окислы см. с. 109.

5,5-БИС(ДИФТОРАМИНО)ГЕКСАНОН-2

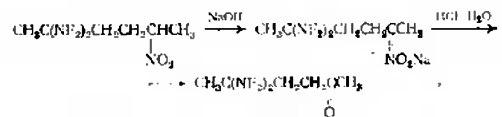


5,5-Бис(дифторамино)гексанон-2 бесцветная жидкость, темнеющая при хранении. Растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т. кип. 62°C при 1 мм рт. ст. n_D^{20} 1,4027, d_4^{20} 1,289 [210].

Методы получения

5,5-Бис(дифторамино)гексанон-2 получают кислотным гидролизом натриевой соли ацилформы 2-нитро-5,5-бис(дифторамино)гексана (выход 60%) [210].

Описание синтеза [210]



Осторожно, взрывоопасно!

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром и каплевой воронкой, помещают раствор 1,2 г (0,03 моль) NaOH в 12 мл воды и при 0-2°C при перемешивании осторожно добавляют 7,0 г (0,03 моль) 2-нитро-5,5-бис(дифторамино)гексана (примечания 1, 2), растворенного в 7 мл этанола. Перемешивание продолжают еще в течение 20 мин при той же темпе-

ратуре. Полученный раствор нитриевой соли 2-нитро-5,5-бис(дифторамино)гексана переносит в кислотную воронку с рубашкой для охлаждения и при $-5 \div +2^\circ\text{C}$ добавляет его к 13 мл охлажденной до 0°C концентрированной HCl (д. л. 1,19). Реакционную массу перемешивают в течение 1,5 ч, обрабатывают хлористым метилом и сушат над MgSO_4 . Растворитель удаляют при пониженном давлении, а остаток перегоняют в токе азота. Выход 5,5-бис(дифторамино)гексана 2 3,0 г (60%); т. кип. 62°C при 1 мм рт. ст. (примечание 3).

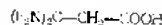
Примечания

1. Нитриевая соль 2-нитро-5,5-бис(дифторамино)гексана с водородом и в растворе спирта и воды до $+7^\circ\text{C}$. При более высокой температуре она бурно разлагается. При температуре ниже -5°C переходит во взрывоопасный динитрат.

2. Синтез 2,3-бис(дифторамино)-3-ацетогексана см. с. 114.

3. 2,3-Бис(дифторамино)-3-ацетогексан и образующийся летучий ацетон от взрывной нагрузки. При обращении с ними следует соблюдать правила безопасности (см. с. 109).

3,3-БИС(ДИФТОРАМИНО)МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА



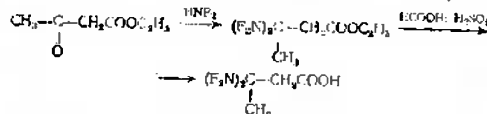
Мол. масса 198

3,3-Бис(дифторамино)масляная кислота — бесцветная жидкость. Растворима в органических растворителях, нерастворима в воде. Т. кип. 69°C при 1 мм рт. ст., d_4^{20} 1,3910, n_D^{20} 1,481 [211, 212].

Методы получения

3,3-Бис(дифторамино)масляную кислоту получают ацидололизом этилового эфира 3,3-бис(дифторамино)масляной кислоты 100%-ной муравьиной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты (выход 35%) [212].

Описание синтеза [212]



Осторожно, взрывоопасно!

Этиловый эфир 3,3-бис(дифторамино)масляной кислоты. В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой с гер-

метичным затвором, капельной воронкой, газопроводной трубкой и обратным холодильником, охлажденным сухим льдом (см. примечание 1 на с. 114), помещают 4,3 г (0,033 моль) ацетоксиэтого эфира, растворенного в 15 мл сухого хлористого метилена, и при интенсивном перемешивании, поддерживая температуру реакционной смеси в пределах $0-5^\circ\text{C}$, в колбу в атмосфере азота переконденсируют 5,26 г (0,099 моль) дифторимида (приблизительн. 1). К реакционной смеси осторожно, по каплям, добавляют 10 мл 5%-ного олеума. Через 2 ч охлаждение снимают, перемешивают при комнатной температуре в течение 3 ч и оставляют на ночь. Затем реакционную смесь продувают азотом (примечание 2), органический слой отделяют, кислотный слой выливают на азотнокислотный лед и экстрагируют эфиром. Обесцветенный органический слой промывают водой (2 раза по 30 мл) и сушат над MgSO_4 . Эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме в атмосфере азота (примечание 3). Выход этилового эфира 3,3-бис(дифторамино)масляной кислоты 3,6 г (50%); т. кип. 57°C при 3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3892, d_4^{20} 1,3040.

3,3-Бис(дифторамино)масляная кислота. В двухгорлую колбу емкостью 25 мл, снабженную термометром и каплей с нисходящим холодильником, который соединен с приемником и ловушкой, охлажденной льдом, помещают 4,55 г (0,02 моль) этилового эфира 3,3-бис(дифторамино)масляной кислоты, 2,76 г (0,06 моль) 100%-ной муравьиной кислоты и 3 капли концентрированной H_2SO_4 . Реакционную смесь выдерживают в течение 10 ч при $98-102^\circ\text{C}$, охлаждают, растворяют в 15 мл хлористого метилена, промывают водой (10 мл), органический слой сушат над MgSO_4 . После удаления растворителя остаток перегоняют. Выход 3,3-бис(дифторамино)масляной кислоты 1,0 г (35%); т. кип. 69°C при 1 мм рт. ст. (примечание 3).

Примечания

1. Соединения дифторимида и жгуча без опасности при работе с ними см. с. 108.
2. Отходящие газы собирают в резиновую камеру от всасываемого воздуха, разбавляют азотом (1:10) и выпускают в камеру вытяжной вентиляции.
3. Меры предосторожности при работе с органическими дифторимидами см. с. 109.

5,5-БИС(ДИФТОРАМИНО)ГЕКСАНОВАЯ КИСЛОТА



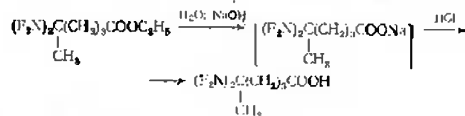
Мол. масса 218

5,5-Бис(дифторамино)гексановая кислота — бесцветная подвижная жидкость. Растворима в эфире, нерастворима в воде. Т. кип. 90°C при 0,1 мм рт. ст. [200].

Методы получения

5,5-Бис(дифторамино)гексановую кислоту получают гидролизом ее этилового эфира (выход 79%) [200].

Описание синтеза [200]



В колбу емкостью 100 мл, снабженную капиллярной мешалкой и обратным холодильником, помещают 3,0 г (0,012 моль) этилового эфира 5,5-бис(дифторамино)гексановой кислоты (синтез см. с. 114) и 26 мл 10%-го водного раствора NaOH (0,07 моль). Суспензию кипятят при перемешивании в течение 1,5 ч. После охлаждения реакционную массу подкисляют 25%-ой H_2SO_4 , трижды экстрагируют эфиром (порциями по 15 мл). Эфирные растворы объединяют, сушат над $MgSO_4$ и перегоняют. Выход 5,5-бис(дифторамино)гексановой кислоты 2,0 г (79%); т. кип. 90°C при 0,1 мм рт. ст.

НИТРИЛ 2-(ДИФТОРАМИНО)-2-МЕТИЛПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ



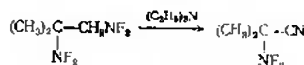
Мол. масса 120

Нитрил 2-(дифторамино)-2-метилпропановой кислоты - жидкость. Т. кип. 71-72°C при 150 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3640, d_4^{20} 1,0822 [191, 213].

Методы получения

Нитрил 2-(дифторамино)-2-метилпропановой кислоты получают дегидрофторированием 1,2-бис(дифторамино)изобутана (выход 62%) [191].

Описание синтеза [191]



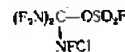
Осторожно, взрывоопасно!

В четырехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капиллярной ворон-

кой, помещают 16 г (0,1 моль) 1,2-бис(дифторамино)изобутана (синтез см. с. 111), растворенного в 20 мл абсолютного эфира, и при интенсивном перемешивании и охлаждении осторожно, по каплям, добавляют 10,1 г (0,1 моль) триэтиламина, растворенного в 15 мл абсолютного эфира, поддерживая температуру реакционной массы не более 25°C. После добавления триэтиламина эфирный раствор декантируют, нейтрализуют сухим HCl. Образовавшийся гидрохлорид триэтиламина отфильтровывают. Эфир удаляют, а остаток перегоняют в токе азота (о мерах предосторожности см. с. 109). Выход нитрила 2-(дифторамино)-2-метилпропановой кислоты 6,2 г (62%); т. кип. 71-72°C при 150 мм рт. ст.

По аналитической методике дегидрофторирования 1,2-бис(дифторамино)изобутана получены нитрил 2-(дифторамино)-2-метилпропановой кислоты (т. кип. 61°C при 4 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3026, d_4^{20} 1,2213; выход 62%) [191, 214].

БИС(ДИФТОРАМИНО)ФТОРХЛОРАМИНОМЕТИЛФТОРСУЛЬФАТ



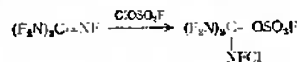
Мол. масса 283,3

Бис(дифторамино)фторхлораминометилфторсульфат - тяжелая жидкость, дымящая на воздухе. Растворим во фреонах и в четыреххлористом углеороде, разлагается водой. Т. кип. 48°C при 50 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3590, d_4^{20} 1,904 [215].

Методы получения

Бис(дифторамино)фторхлораминометилфторсульфат получают взаимодействием фторсульфата хлора с пентафторгуанидином (выход 76%) [215].

Описание синтеза [215]



В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную капиллярной воронкой и стеклянными трубками для ввода и вывода газов (примечание 1), при -78°C конденсируют 30 г фреона-12 (дифтордихлорметана) и 2,0 г (0,013 моль) пентафторгуанидина (примечание 2) и в течение 30 мин по каплям добавляют 2,7 г (0,01 моль) фторсульфата хлора. Реакционную смесь выдерживают в течение 3 ч (примечание 3) при -78°C, затем в течение 1 ч температуру поднимают до комнатной. Растворитель удаляют, а остаток перегоняют в токе азота. Выход бис(дифторамино)фторхлораминометилфторсульфата 2,9 г (76%); т. кип. 48°C при 50 мм рт. ст.

Примечания

1. В качестве пробы для проверки удобства перемешивания микрофторирован барботер.

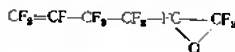
2. Пентафторэтилен (C_2F_6) — бесцветный газ, $d_4^{20} = 1,94$, не смешивается с жидкими углеводородами, особенно при фазовых переходах [216]. Пентафторэтилен получают фторированием смеси сульфидов и фторидов при 0°C в твердой фазе (выход до 25%) [217] или в водных растворах (выход до 10%) [218, 219].

Сейчас химическое вещество пентафторэтилена и методы получения на его основе известны три: дифторэтиленовых эфиров типа $\text{ROCF}_2\text{CF}_2\text{OR}$, при нагревании в реактах [220—223] и в вакууме [234].

В работе с пентафторэтиленом и его производными производимые продукты производят в вытяжном шкафу, на поверхности реакционной защиты с инертными катализаторами и селена дисульфидом, удаляя их процессом.

3. Для перемешивания реакционной смеси можно использовать трубку, продувая слабый ток азота.

ДЕКАФТОР-1,2-ЭПОКСИГЕКСЕН-6



$\text{C}_6\text{F}_{10}\text{O}$

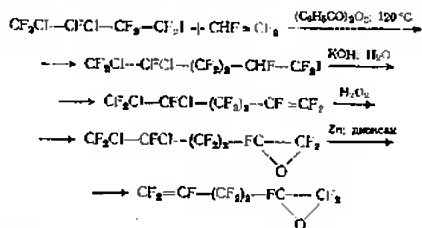
Мол. масс 278

Декафтор-1,2-эпоксигексен-5 — бесцветная жидкость. Т. кип. 54°C , $n_D^{20} 1,2950$, $d_4^{20} 1,6138$ [235].

Методы получения

Декафтор-1,2-эпоксигексен-5 получают теломеризацией гектафтор-1,2-дихлор-4-нодбутана с трифторэтиленом с последующим дегидрохлорированием получаемого теломера, окислением олефина и дехлорированием декафтор-5,6-дихлор-1,2-эпоксигексана. Суммарный выход 5% [235, 236].

Описание синтеза



5-Гидроудекафтор-1,2-дихлор-6-ноддекса. В стальную випулу емкостью 0,5 л загружают 247 г (~0,65 моль) гектафтор-1,2-ди-

хлор-1-нодбутина, 3,5 г перекиси бензоила и 70 г (1,17 моль) трифторэтилена. Ампулу помещают в кипящую электронную печь, нагревают до $100-120^\circ\text{C}$ и выдерживают при этой температуре в течение 3—4 ч. Затем ампулу охлаждают, выпускают 5—8 г летучих соединений, жидкость перегоняют. Выход 5-гидроудекафтор-1,2-дихлор-6-ноддекса 93 г (14%), считая на прореагировавший гектафтор-1,2-дихлор-4-нодбутан); т. кип. 185°C ; $n_D^{20} 1,3975$, $d_4^{20} 2,0930$ (примечание 1).

Декафтор-5,6-дихлоргексен-1. В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную коротким дефлегматором с опускающимся холодильником, мешалкой и каплевой воронкой, загружают 22 г (0,1 моль) KOH и 150 мл воды. Раствор нагревают до кипения и постепенно приливают (в течение 2 ч) 65 г (0,11 моль) смеси изомеров 5-гидроудекафтор-1,2-дихлор-6-ноддекса и 6-гидроудекафтор-1,2-дихлор-6-ноддекса, одновременно отгоняя с паром продукты реакции. Органический слой отделяют, сушат над CaCl_2 и перегоняют. Выход декафтор-5,6-дихлоргексена-1 31,3 г (85%); т. кип. $103-105^\circ\text{C}$; $n_D^{20} 1,3380$, $d_4^{20} 1,7342$ (примечание 2).

Декафтор-5,6-дихлор-1,2-эпоксигексен. В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, каплевой воронкой и термометром, загружают 100 мл метанола и 80 мл 30%-ной H_2O_2 . Колбу погружают в охлаждающую смесь (ацетон+сухой лед) и охлаждают до -20°C . При энергичном перемешивании и охлаждении (-20°C) приливают 24 г (0,07 моль) декафтор-5,6-дихлоргексена-1, а затем медленно, в течение 1 ч, прибавляют раствор 12 г KOH в 40 мл воды. Перемешивание продолжают еще около 3 ч, после чего температуру медленно повышают до комнатной. Реакционную смесь выливают в деионизованную воду, органический слой отделяют, сушат над CaCl_2 , получают смесь непереработавшего олефина и эпоксидов. Смесь загружают в кварцевую ампулу и при УФ-облучении постепенно добавляют бром до прекращения обесцвечивания (количество брома предварительно рассчитывают по данным хроматографического анализа смеси). Разделяют продукты реакции ректификацией. Выход декафтор-5,6-дихлор-1,2-эпоксигексана 10,7 г (41%); т. кип. 103°C ; $n_D^{20} 1,3275$, $d_4^{20} 1,7350$ (примечание 3).

Декафтор-1,2-эпоксигексен-5. В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, дефлегматором с опускающимся холодильником, каплевой воронкой и термометром, загружают 4 г (~0,07 моль) активированной минеральной пыли (примечание 4) и 40 мл сухого диоксиана, нагревают при энергичном перемешивании до начала кипения диоксиана и медленно добавляют 14 г (0,04 моль) декафтор-5,6-дихлор-1,2-эпоксигексана. Продукт реакции отгоняется вместе с диоксианом. Отгон выливают в воду, промывают водой, сушат над CaCl_2 и перегоняют. Выход декафтор-1,2-эпоксигексана-5 3 г (30%).

Примечания

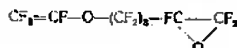
1. Продукт реакции содержит около 17% примесей, имеющих в гидроксильной группе 1,2-дибром-6-оксактан (триклинфитовой укладкой кристаллы прозрачные, неомолоты, в масле перепрепрепарирований гентрифторхлоридобутан (70 г ~ 31% от загрузки) и в масле перепрепрепарирований гентрифторхлоридобутан (70 г ~ 31% от загрузки).

2. Из остатка в реакционном аппарате выделяется высококипящую фракцию 6-гидрохлоридов 1,2-дибром-6-оксактан.

3. При работе выделяется также продукт бромирования — додекафтор-1,2-дибром-3,6-дибром-6-оксактан [т. кип. 99°C при 40 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3940, d_4^{20} 2,1360, выход 2,5 г (7%)].

4. Перемешивают в течение 1 мин 492 г цинковой пыли с 40 мл 3% ной HCl и помещают декантацией 3 раза по 50 мл 3% ной HCl, 5 раз декантацией чистой воды, 2 раза 2% ным раствором CaCl_2 (общий объем 75 мл), 5 раз декантацией чистой воды, 4 раза абсолютным этанолом и 5 раз абсолютным эфиром. Сбрасывают на перфорированную ленту и сушат в вакууме над P_2O_5 [23, с. 110—111].

ДОДЕКАФТОР-7,8-ЭПОКСИ-3-ОКСАКТЕН-1



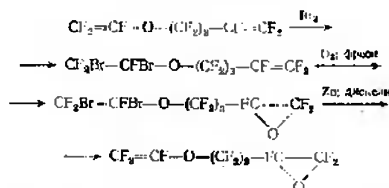
Мол. масса 344

Додекафтор-7,8-эпокси-3-оксактен-1 — бесцветная жидкость. Т. кип. 86°C, n_D^{20} 1,2870, d_4^{20} 1,662 [238].

Методы получения

Додекафтор-7,8-эпокси-3-оксактен-1 получают бромированием додекафтор-3-оксактадиена-1,7, окислением полученного дибромидом и последующим дегидробромированием оксидом. Суммарный выход 54% [238].

Описание синтеза



Додекафтор-7,8-дибром-6-оксактен-1. В четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, трубка которой доходит почти до дна сосуда, загружают 328 г (1 моль) перфтор-3-оксактадиена-1,7 (т. кип. 83—84°C) и 200 мл фреона-113.

Колбу погружают в охлаждающую водяную баню (+10°C) и при облучении электрической лампой мощностью 200 Вт в интенсивном перемешивании медленно прибавляют 160 г (1 моль) брома с такой скоростью, чтобы в колбе не скапливался не вступивший в реакцию бром. Температуру реакционной смеси поддерживают ~25°C. По окончании прибавления брома фреон отгоняют, остаток фракционируют. Выход додекафтор-7,8-дибром-6-оксактена-1 440 г (90%), с. кип. 137°C, n_D^{20} 1,3340, d_4^{20} 2,0385.

Додекафтор-7,8-дибром-1,2-эпокси-6-оксактан. Эпоксилирование осуществляют в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 0,6 л, снабженном манометром и вентилем, через который во время процесса можно подавать дополнительное количество кислорода. Температуру внутри автоклава измеряют при помощи термометра, соединенного с точечным регистрирующим самонаписом.

В автоклав загружают 440 г (0,9 моль) додекафтор-7,8-дибром-6-оксактена-1 и 200 мл фреона 113. Помещают в автоклав нагревательную спираль, которую нагревают до 120°C. Затем наружный обогрев прекращают и подают в автоклав первую порцию кислорода из промежуточной емкости (~3 л (лнм)) до суммарного давления 30 кгс/см². Происходит экзотермическая реакция и давление быстро падает до 5—7 кгс/см². После этого подают следующую порцию кислорода и повторяют эту операцию до прекращения поглощения кислорода, соответственно регулируя наружный обогрев так, чтобы поддерживать рабочую температуру 110—120°C (примечание 1). О конце реакции судят по термографическим данным (отсутствие температурного эффекта), а также по прекращению падения давления.

Автоклав выдерживают при 120—130°C еще около 1 ч и охлаждают. Избыточный кислород и летучие продукты выпускают (примечание 2). Раствор продуктов реакции во фреоне выгружают, промывают насыщенным водным раствором NaHCO_3 до нейтральной реакции, сушат над CaCl_2 и загружают в кварцевый реактор для бромирования. Реактор снабжен обратным холодильником и капельной воронкой и погружен в баню с льдом. К содержимому реактора при 20—25°C (температура реакции контролируется периодическим охлаждением) и УФ-облучением постепенно добавляют бром до прекращения обесцвечивания (количество брома предварительно рассчитывают по данным хроматографического анализа смеси). После этого продукты разделяют перегонкой. Выход додекафтор-7,8-дибром-1,2-эпокси-6-оксактана 317 г (70%), т. кип. 157°C, n_D^{20} 1,3170, d_4^{20} 2,0140 (примечание 3).

Аналогичным способом синтезируют додекафтор-7,8-дихлор-1,2-эпокси-6-оксактан: выход 70%, т. кип. 154°C, n_D^{20} 1,326, d_4^{20} 1,731.

Додекафтор-7,8-эпокси-3-оксактен-1. Подробное описание проведения реакции дегалогенирования см. на с. 126.

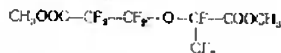
Из 252 г (0,5 моль) додекафтор-7,8-дибром-1,2-эпокси-6-оксактана действием 45 г активированной цинковой пыли в 300 мл сухо-

но диоксида получают 137 г (80%) декафтор-7,8-эпокси-3-оксоптана-1; т. кип. 86°C, n_D^{20} 1,2870, d_4^{20} 1,6622.

Примечания

1. Следует придерживаться указанного температурного интервала. При более высокой температуре происходит окисление до дифторида.
2. Внимание! Желтые продукты содержат токсичный COF_2 , образующийся в результате побочной реакции деструкции диоксида.
3. Кроме указанного продукта, параллельно выделяет 1,6 г (2%) декафтор-1,2,5,6-тетрабром-3-оксоптана (т. кип. 8°C при 1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4109, d_4^{20} 2,2950).

ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ПЕРФТОР-2-ТРИФТОРМЕТИЛ-3-ОКСАГЕКСАДИНОВОЙ-1,6 КИСЛОТЫ



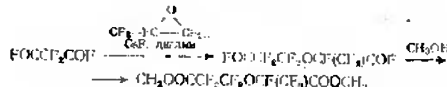
Мол. масса 336

Диметилловый эфир перфтор-2-трифторметил-3-оксогексадиновой-1,6 кислоты — бесцветная жидкость. Т. кип. 52°C при 4 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3308, d_4^{20} 1,5162 [239].

Методы получения

Диметилловый эфир перфтор-2-трифторметил-3-оксогексадиновой-1,6 кислоты получают конденсацией перфтормалеида и перфтор-3-оксогексадиновой-1,6 кислоты в диглиме в присутствии CsF с последующим метанолизом продукта реакции [239]. Предлагаемый способ является видоизменением метода [239].

Описание синтеза

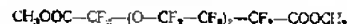


В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром, газовой трубкой и обратным холодильником, охлажденным сухим льдом, загружают 23 г (1 ~ 0,15 моль) CsF , предварительно высушенного при 150°C, и 100 мл диглима, переставленного над H_2AlH_2 . Содержимое колбы охлаждают до -20°C и при этой температуре в перемешивании в колбу конденсируют 108 г (0,75 моль) перфтормалеида (т. кип. -11°C) и перемешивают еще 30 мин. Наружное охлаждение убавляют и при 0°C (температура в обратном холодильнике -78°C) вводят в течение 1 ч 121,5 г (0,75 моль) окиси гексафторпропилена (т. кип. -28°C). По окончании прибавления окиси реакционную

смесь перемешивают 1 ч. Газовую трубку заменяют капельной воронкой и к продуктам реакции при 0°C медленно добавляют 200 мл метанола. Содержимое колбы в течение 1 ч нагревают до комнатной температуры, затем выливают в 200 мл ледяной воды, органический слой отделяют, промывают водой до нейтральной реакции, сушат над CaCl_2 и фракционируют в вакууме. Выход диметилового эфира перфтор-2-трифторметил-3-оксогексадиновой-1,6 кислоты 200 г (80%); т. кип. 52°C при 4 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3308, d_4^{20} 1,5162 (см. примечание).

Примечание. Следует применять стехиометрические количества дифторангида и окиси гексафторпропилена. Значительный избыток окиси благоприятствует образованию продукта полприсоединения (присоединение избытка окиси гексафторпропилена к дифторангиду и перфторокислот приводит при участии обеих фторформильных групп дифторангидрида), а также олигомеров.

ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ПЕРФТОР-3,6-ДИОКСАДЕКАДИНОВОЙ-1,10 КИСЛОТЫ



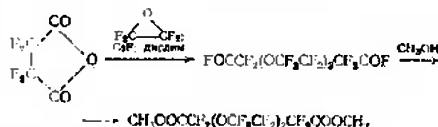
Мол. масса 450

Диметилловый эфир перфтор-3,6-диоксадекадиновой-1,10 кислоты — бесцветная жидкость. Т. кип. 112°C при 20 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,3265, d_4^{20} 1,5932 [240].

Методы получения

Диметилловый эфир перфтор-3,6-диоксадекадиновой-1,10 кислоты получают конденсацией ангидрида перфторантаревой кислоты с окисью тетрафторэтилена в диглиме в присутствии CsF с последующим метанолизом перфтор-3,6-диоксадекадилоидифторида (выход 33%) [240].

Описание синтеза [240]



Конденсацию проводят в четырехгорлой колбе емкостью 200 мл, снабженной мешалкой, термометром, газовой трубкой и обратным холодильником, охлажденным сухим льдом. В колбу в токе сухого аргона загружают 3,6 г (~0,025 моль) CSF_5 , предварительно высушенного при 150°C, 20 мл абсолютного диглима, охлаждают до 0°C и подают 17 г (0,1 моль) ангидрида перфторантаревой кислоты (т. кип. 55°C). Реакционную смесь перемешивают

30 мин, а затем при 0°C (температура в обратном холодильнике —78°C) подают 23 г (0,2 моль) окиси тетрафторэтилена.

По окончании прибавления окиси содержащее колбы перемешивают 1 ч. Заменяют газопроводную трубку капиллярной поронкой и при перемешивании и охлаждении (0°C) прибавляют 50 мл метилового спирта. Затем реакционную смесь нагревают до комнатной температуры, перемешивают 1 ч и выливают в ледяную воду (200 мл). Органический слой отделяют, промывают водой до нейтральной реакции, сушат над CaCl_2 и фракционируют. Выход диметилового эфира перфтор-3,6-диоксаксакандиовой-1,10 кислоты 15,7 г (35%), считая на излитый в реакцию ангидрид; т. кип. 112°C при 20 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3265; d_4^{20} 1,5932 (см. примечание).

Примечание. При ректификации выделяет также 7 г (выход 21%) диметилового эфира перфтор-3-оксаксакандиовой-1,7 кислоты (т. кип. 102°C при 20 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3395, d_4^{20} 1,5449), 7,7 г (выход 13%) диметилового эфира перфтор-3,6,9-триоксаксакандиовой-1,13 кислоты (т. кип. 128°C при 20 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3190, d_4^{20} 1,6430).

ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ПЕРФТОР-3,6,9-ТРИОКСАДЕКАНДИОВОЙ-1,12 КИСЛОТЫ



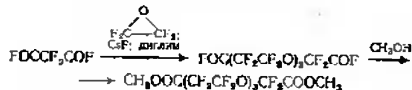
Мол. масса 516

Диметилловый эфир перфтор-3,6,9-триоксаксакандиовой-1,12 кислоты — бесцветная жидкость. Т. кип. 113°C при 20 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3182; d_4^{20} 1,6024 [239].

Методы получения

Диметилловый эфир перфтор-3,6,9-триоксаксакандиовой-1,12 кислоты получают конденсацией перфтормалонила фторида с окисью тетрафторэтилена в диглиме в присутствии фтористого цезия с последующим метанолизом перфтор-3,6,9-триоксаксакандионилдифторида (выход 26%) [239].

Описание синтеза [239]



В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром, газопроводной трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым сухим льдом, загружают в токе сухого аргона 11,5 г (0,076 моль) сухого CSF_5 и 50 мл абсолютного диглима. Содержимое колбы охлаждают до -25°C и при этой температуре и перемешивании конденсируют в колбу 43,2 г (0,3 моль) перфтор-

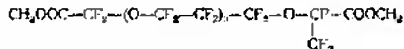
малонила фторида (т. кип. -11°C). Реакционную смесь перемешивают 30 мин при -25°C, затем в течение 1 ч подают 140 г (1,2 моль) окиси тетрафторэтилена (т. кип. -63°C) (примечание 1), поддерживая температуру реакции -25—-20°C. Наблюдается энергичное поглощение газа, сопровождающееся разогреванием. По окончании прибавления окиси смесь медленно, в течение 1 ч нагревают до 0°C. Заменяют газопроводную трубку капиллярной воронкой и при перемешивании и охлаждении (0°C) по каплям прибавляют 150 мл метанола. Продукты реакции выливают в ледяную воду, органический слой отделяют, промывают ледяной водой до нейтральной реакции, сушат над безводным CaCl_2 и фракционируют. Выход диметилового эфира перфтор-3,6,9-триоксаксакандиовой-1,12 кислоты 40 г (26%, считая на загруженный перфтормалонила фторид); т. кип. 113°C при 20 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3182, d_4^{20} 1,6024 (примечание 2).

Примечания

1. Окись тетрафторэтилена разлагается со временем. Хранить ее следует в баллонах из перкалоновой стали при -78°C.

2. При ректификации выделяет также 10 г (выход 10%) диметилового эфира перфтор-3,6-диоксаксакандиовой-1,9 кислоты (т. кип. 101°C при 20 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3279, d_4^{20} 1,5690), 47 г (выход 26%) диметилового эфира перфтор-3,6,9,12-тетраоксаксакандиовой-1,15 кислоты (т. кип. 127°C при 20 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3120, d_4^{20} 1,6338), 24 г (выход 8%) диметилового эфира перфтор-3,6,9,12,15-пентаоксаксакандиовой-1,18 кислоты (т. кип. 118°C при 3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3110, d_4^{20} 1,6522).

ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ПЕРФТОР-2-ТРИФТОРМЕТИЛ-3,7,10,13-ТЕТРАОКСАПЕНТАДЕКАНДИОВОЙ-1,15 КИСЛОТЫ

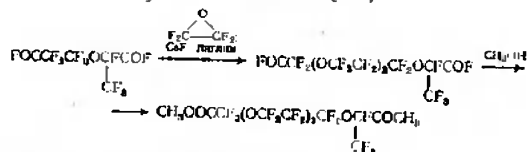


Мол. масса 682

Диметилловый эфир перфтор-2-трифторметил-3,7,10,13-тетраоксаксакандиовой-1,15 кислоты — бесцветная жидкость. Т. кип. 101°C при 3 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,3130, d_4^{20} 1,6680 [241].

Методы получения

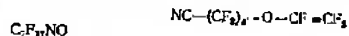
Диметилловый эфир перфтор-2-трифторметил-3,7,10,13-тетраоксаксакандиовой-1,15 кислоты получают конденсацией перфтор-2-метил-3-оксаксакандионилдифторида с окисью тетрафторэтилена в диглиме в присутствии фтористого цезия с последующим метанолизом продукта реакции (выход 22%) [241].



В реактор загружают 15 г (0,1 моль) CsF и 75 мл абсолютного диметил. При перемешивании и охлаждения (0°C) добавляют по каплям 150 г (0,5 моль) перфтор-2-метил-3-оксидисилидтрифторида (т. кип. 64°C). После перемешивания в течение 30 мин подают при 0°C (—78°C в обратном холодильнике) 354 г (~3 моль) окиси тетрафторсилана (см. примечание 1 на с. 131). К продуктам реакции при охлаждении (0°C) прибавляют 150 мл метанола. Содержимое реактора выливают в воду (300 мл), органический слой отделяют, промывают водой до нейтральной реакции, сушат над CaCl₂. Получают 500 г смеси эфиров, из которой тщательной ректификацией выделяют 75 г (22%) диметового эфира перфтор-2-трифторметил-3,7,10,13-тетраоксиддидеказидной-1,15-кислоты; т. кип. 101°C при 3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3130, d_4^{20} 1,6680 (см. примечание).

Примечание. При ректификации выделяют также 90 г (выход 22%) диэтилового эфира перфтор-2-трифторэтил-3,7,10,13,16-пентахлорэфила континой-1,15 кислоты (т. кип. 114°C при 3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,0388, d_4^{20} 1,6710; 50 г (выход 10%) диэтилового эфира перфтор-2-трифторэтил-3,7,10,13,16-пентахлорэфила континой-1,21 кислоты (т. кип. 123°C при 2 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3070, d_4^{20} 0,6893).

НИТРИЛ УНДЕКАФТОР-8-ОКСОКТЕН-7-ОВОЙ КИСЛОТЫ

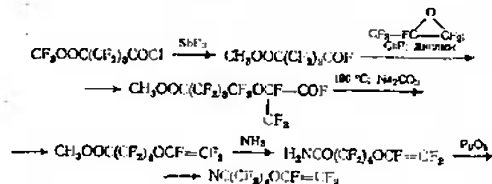


Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1993, Vol. 223, No. 1, 1-10

Итрил ундскафтор-6-оксаоктен-7-овой
жидкость. Т. кип. 89–90 °C; n_D^{20} 1,2902, d_4^{20} 1,5814 [242–244].

Методы получения

Нитрил ундекафтор-6-оксооктен-7-овой кислоты получают пиролизом метилового эфира додекафтор-7-фтороприм-6-оксооктановой кислоты [242] или дифторотригидрида монофтор-2-трифторметил-3-оксооктандиовой кислоты [243], аммонолизом метилового эфира ундекафтор-6-оксооктен-7-овой кислоты [242, 243] или фторотригидрида ундекафтор-6-оксооктен-7-овой кислоты [244]. В последующей дегидратации амида ундекафтор-6-оксооктен-7-овой кислоты (суммарный выход около 40%).



Метиловый эфир гексафтор-4-фторформилнасыльной кислоты [245]. В колбу емкостью 500 мл, снабженную коротким дефлегматором с головкой полной конденсации, загружают 89 г (0,5 моль) сухой SbF_5 (примесчане 1), 1 мл SbCl_5 и 273 г (1 моль) метилового эфира гексафтор-4-хлорформилнасыльной кислоты. Содержимое колбы нагревают до 150–160°C и отгоняют ацилфторид по мере образования. К концу перегонки колбу нагревают до 180–200°C (примесчане 2). Кондсат перегоняют повторно. Выход метилового эфира гексафтор-4-фторформилнасыльной кислоты 207 г (81%); т. кип. 115–116°C, n_D^{20} 1,3250 (примесчане 3).

Метилловый эфир додекафтор-7-фторформил-β-оксактоановой кислоты [242]. В сухую четырехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, охлажденным сухим льдом, загружают 75 г сухого CsF и 100 мл абсолютного диглима. При лигнелесном перемешивании в охлажденной колбе ледяной водой прибавляют 512 г (2 моль) метилового эфира гексафтор-4-фторформилмасляной кислоты с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20°C. Затем капельную воронку заменяют газопроводной трубкой и при 20°C подают 350 г (2,1 моль) окиси гексафторпропилена (примечание 4), регулируя подачу так, чтобы она почти полностью поглощалась реакционной смесью (примечание 5). Перемешивают еще 1,5–2 ч и переносит из той же колбы досуха. Конденсат выливают в делительную воронку, отделяют органический слой и перегоняют. Выход метилового эфира додекафтор-7-фторформил-β-оксактоановой кислоты 739 г (90%); т. кип. 64°C при 20 мм рт. ст. (примечание 6).

Метиллов эфир ундекафор-6-оксаоктен-7-овой кислоты [242]. Пиролиз осуществляется в трубке из нержавеющей стали (100×0,15 см), заключенной по всему сечению 75 г тщательно высушенного Na_2CO_3 (примечание 7). В нагретую до 190°C трубку в токе инертного газа, пропускаемого со скоростью 500 мл/ч, входят в течение 2,5 ч 42,2 г (0,1 моля) метилового эфира додекафор-7-фторформил-6-оксостановой кислоты. Продукты пиролиза собирают в приемник, охлаждаемый сухим льдом, затем промывают водой, сушат над CaCl_2 и перегоняют. Выход метилового эфира

ундекафтор-6-оксооктен-7-овой кислоты 31 г (89%); т. кип. 148,5°C; n_D^{25} 1,3180; d_4^{20} 1,6148 (примечание 8).

Амид ундекафтор-6-оксооктен-7-овой кислоты [243]. В четырехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, термометром и газовой трубкой, загружают 35 мл эфира и 21,4 (0,06 моль) метилового эфира ундекафтор-6-оксооктен-7-овой кислоты. Содержимое колбы охлаждают до -30°C и при перемешивании подают 1 г (0,06 моль) безводного NH_3 (примечание 9). Прекращают охлаждение, растворитель удаляют в вакууме. Белый твердый осадок очищают перекристаллизацией из бензола. Выход амида ундекафтор-6-оксооктен-7-овой кислоты 15,4 г (75%); т. пл. 89,5—91,5°C.

Нитрил ундекафтор-6-оксооктен-7-овой кислоты [243]. В колбу емкостью 500 мл, снабженную охлаждающим холодильником, помещают 170 г (0,5 моль) амида ундекафтор-6-оксооктен-7-овой кислоты, 170 г (1,2 моль) P_2O_5 , тщательно перемешивают и нагревают до 140—180°C. Нагревание продолжают до прекращения отгонки нитрила (примечание 10). Выход нитрила ундекафтор-6-оксооктен-7-овой кислоты 105 г (66%); т. кип. 69—90°C, n_D^{25} 1,2902, d_4^{20} 1,5814 (примечание 11).

Примечания

1. Незначительные следы влаги в SbF_5 и на стенках прибора приводят к гидролизу продуктов и коррозии стеклянных частей прибора.

2. В конце процесса дефлегматор иногда «забрызгивает» колонну сурьмы, что может вызвать его закупоривание. Следует несколько снизить температуру и пропустить избыток продукта.

3. Посуда от солей сурьмы легче всего отмывается разбавленной HCl . Все операции следует проводить в перчатках, так как соли сурьмы часто вызывают ожоги.

4. Аналогичным способом были получены метиловый эфир октафтор-5-фторформилдекановой кислоты (т. кип. 133—134°C, n_D^{25} 1,3360; выход 83%), метиловый эфир додекафтор-7-фторформилдекановой кислоты (т. кип. 167—170°C, n_D^{25} 1,3250; выход 72%).

5. Оксид перфторпропилена часто содержит примесь перфторпропилена, который при более высокой температуре также выступает в реакцию, образуя кетон.

6. Необходимо учитывать, что каталитическая активность гексафтордифторидов солей сурьмы снижается, а также диоксидов.

7. Перетопкой трудно получить свободный от диоксида продукт. Однако при меньших количествах часто не мешает дальнейшим превращениям эфирфторангидрида.

8. Карбонат нитрия сушат в вакууме при 270±10°C в течение 2—3 ч. Перетопкой безвредно его пропущивают, отбавляя материал с размером частиц 0,25 мм. Тонкий порошок не пригоден для заполнения, так как при работе с ним трубки часто забиваются.

9. Аналогичным способом получен метиловый эфир тридекафтор-7-оксооктен-8-овой кислоты (т. кип. 172°C, n_D^{25} 1,3129, d_4^{20} 1,6459; выход 86%).

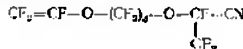
10. Соединения общей формулы $C_nH_2OOC(CF_3)_mCOF$ в аналогичных условиях разлагаются, образуя эфир дикарбоновой кислоты и продукты пиролиза дифторангидрида [246].

11. Следует принимать стехиометрические количества реагентов, чтобы избежать побочных реакций присоединения аммиака по двойной связи.

12. Нитриды улавливают строением при хранении частично разлагаются. Очищают их можно перегонкой с паром; органический слой отделяют, сушат над $CaCl_2$ и перегоняют.

11. Аналогичным способом получен нитрил тридекафтор-7-оксооктен-8-овой кислоты; т. кип. 111—112°C, n_D^{25} 1,2963, d_4^{20} 1,5833.

НИТРИЛ ДОДЕКАФТОР-2-ТРИФТОРМЕТИЛ-3,8-ДИОКСАДЕЦЕН-9-ОВОЙ-1 КИСЛОТЫ



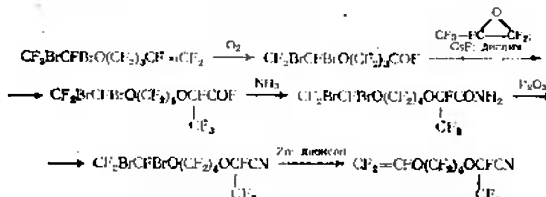
Мол. масса 439

Нитрил додекафтор-2-трифторметил-3,8-диоксадецен-9-овой-1 кислоты — бесцветная жидкость. Т. кип. 126°C, n_D^{25} 1,2890, d_4^{20} 1,6294.

Методы получения

Нитрил додекафтор-2-трифторметил-3,8-диоксадецен-9-овой-1 кислоты получают деструктивным окислением додекафтор-7,8-дибром-6-оксооктена-1, конденсацией получаемого фторангидрида нонафтор-6,7-дибром-5-оксагептановой-1 кислоты с оксидом гексафторпропилена с последующим аммонолизом фторангидрида додекафтор-9,10-дибром-2-трифторметил-3,8-диоксадекановой-1 кислоты, дегидратацией амида додекафтор-9,10-дибром-2-трифторметил-3,8-диоксадекановой-1 кислоты и дибромированием нитрила додекафтор-9,10-дибром-2-трифторметил-3,8-диоксадекановой-1 кислоты. Суммарный выход 37%.

Описание синтеза



Фторангидрид нонафтор-6,7-дибром-5-оксагептановой-1 кислоты* получают из додекафтор-7,8-дибром-6-оксооктена-1 тем же способом, который описан для додекафтор-7,8-дибром-1,2-эпокси-6-оксооктена (см. с. 127), однако реакции с кислородом проводят в отсутствие растворителя при 190—210°C.

В автоклав загружают 468 г (1 моль) додекафтор-7,8-дибром-6-оксооктена-1, нагревают до 190°C и подают кислород порциями до суммарного давления 30 кгс/см². После прекращения поглощения кислорода автоклав выдерживают 1 ч при 210°C и охлаждают.

* Синтез предложен Д. С. Рондариным.

Избыточный кислород и летучие продукты (тигаль) выпускают, оставшуюся жидкость выгружают и перегоняют. Выход фторангидрида пентафтор-6,7-дибром-5-оксасептановой-1 кислоты 363 г (80%); т. кип. 138°C, n_D^{20} 1,3489.

Фторангидрид додекафтор-9,10-дибром-2-трифторметил-3,8-диоксасекакановой-1 кислоты. В четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром, газовой трубкой и обратным холодильником, охлаждаемым сухим льдом, загружают 7 г (0,05 моль) сухого CsF и 100 мл абсолютного диглима. При перемешивании и охлаждении (0°C) добавляют по каплям 227 г (0,5 моль) фторангидрида пентафтор-6,7-дибром-5-оксасептановой-1 кислоты, перемешивают 30 мин и вводят 83 г (0,5 моль) оксис гексафторпропилена. Реакционную смесь выдерживают 1 ч при перемешивании, а затем через нисходящий холодильник отгоняют из той же колбы все жидкие продукты. Нижний слой отделяют и перегоняют. Выход фторангидрида додекафтор-9,10-дибром-2-трифторметил-3,8-диоксасекакановой-1 кислоты 217 г (70%); т. кип. 195–200°C.

Нитрил додекафтор-9,10-дибром-2-трифторметил-3,8-диоксасекакановой-1 кислоты. В четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником, мешалкой и газовой трубкой, загружают 217 г (0,35 моль) фторангидрида додекафтор-9,10-дибром-2-трифторметил-3,8-диоксасекакановой-1 кислоты и 500 мл фреона 113. Колбу погружают в баню со льдом и при перемешивании добавляют в нее 17 г (1 моль) газообразного NH_3 . Через 2 ч растворитель и избыток аммиака отгоняют, остаток промывают 3 раза водой декантацией и отфильтровывают на воронке Бюхнера. Осадок переносят на фильтровальную бумагу и сушат на воздухе.

Неочищенный азид (191 г) загружают в круглодонную колбу емкостью 1 л, перемешивают с 140 г (1 моль) P_2O_5 , нагревают до 220–250°C и через нисходящий холодильник отгоняют нитрил по мере его образования. Очищают продукт перегонкой с паром, органический слой отделяют, сушат над CaCl_2 и перегоняют. Выход нитрила додекафтор-9,10-дибром-2-трифторметил-3,8-диоксасекакановой-1 кислоты 150 г (72%, считая на взятый в реакцию фторангидрид), т. кип. 195°C, n_D^{20} 1,3390; d_4^{20} 1,9290.

Нитрил додекафтор-2-трифторметил-3,8-диоксасекакановой-9-овой кислоты. Из 150 г (0,25 моль) нитрила додекафтор-9,10-дибром-2-трифторметил-3,8-диоксасекакановой-1 кислоты действием 32 г (0,5 моль) активированной цинковой пыли (см. примечание 4 на с. 136) и сухом диоксиде получают 100 г (92%) нитрила додекафтор-2-трифторметил-3,8-диоксасекакановой-9-овой кислоты; т. кип. 126°C, n_D^{20} 1,2890; d_4^{20} 1,6294.

* Синтез предложен Р. М. Рязанов.

Соединения ароматического ряда, содержащие атомы фтора в ядре

В этом разделе широко представлены новые методы синтеза полифторароматических соединений, разработанные в последние годы, — термические процессы получения перфторированных соединений и методы вытеснения различных заместителей в молекулы полифторароматических соединений с использованием реакций электрофильного замещения, катализируемых пентафтористой сурьмой. Большое внимание уделено описанию способов получения соединений, содержащих как одинаковые, так и различные заместители в ароматическом ядре.

Для нахождения методики синтеза конкретного соединения необходимо пользоваться предметным указателем.

ФТОРБЕНЗОЛ



$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$

Мол. масса 96.

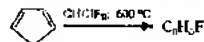
Фторбензол — бесцветная подвижная жидкость с резким специфическим запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 84–85°C [247, 248], 85–85,5°C при 751 мм рт. ст. [249]; n_D^{20} 1,4670, d_4^{20} 1,009 [249].

Методы получения

Фторбензол получают по методу Баллар — Шимана гидролизом дифторбората фенилдиазония (выход 51–57%) [247, 248], а также совместным гидролизом циклопентадиена-1,3 или его димера с дифторхлорметаном или другими фторгалогенметанами при 400–600°C (выход 67%) [249] и прямым фторированием бензола фтором в ацетонитриле при –35°C (выход 1–1,5%) [250] или XeF_2 (выход 68%) [251].

Предлагаемый метод основан на данных работы [249].

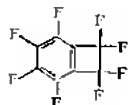
Описание синтеза



Через кварцевую трубку (250×20 мм), помещенную в трубчатую печь, одновременно пропускают 12 г (0,182 моль) свежепере-

нанного циклопентадиена-1,3 и 29,7 г (0,34 моль) дифторхлорметана (скорость подачи 23 л/ч) при 600°C в течение 20 мин и атмосферном давлении (время контакта 1,5 с). Пиролизат собирают в конденсирующей установке, которое состоит из воронки с обратным холодильником, охлаждаемым водой, и двух последовательно соединенных ловушек, охлаждаемых смесью ацетона и сухого льда. Продукты пиролиза промывают водой до нейтральной реакции (3 раза по 50 мл), сушат над CaCl_2 и перегоняют на ректификационной колонке (исход. теоретических тарелок ~20), отбирая фракцию с т. кип. 85—85,5°C. Выход фторбензола 11,6 г (67%); n_D^{20} 1,4670, d_4^{20} 1,009.

ПЕРФТОРБЕНЦИКЛОБУТЕН



C_6F_6

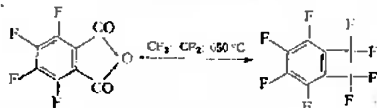
Мол. масса 248

Перфторбензциклобутен — бесцветная подвижная жидкость. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 117°C [252, 253], n_D^{20} 1,3868 [253].

Методы получения

Перфторбензциклобутен получают совместным пиролизом ангидрида тетрафторфталевой кислоты с тетрафторэтиленом или октафторциклобутаном при 650°C (выход 35—40%) [252, 253], фотоллизом октафторстирола [254].

Описание синтеза

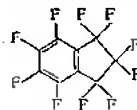


Через кварцевую трубку (примечания 1,2) одновременно пропускают 35,4 г (0,16 моль) ангидрида тетрафторфталевой кислоты и тетрафторэтилен (со скоростью 15 л/ч) в течение 1,5 ч. Пиролизат улавливают в двухгорлой колбе емкостью 100 мл с эффективным обратным холодильником с газоотводящей трубкой и перегоняют с паром. Органический слой отделяют, сушат над MgSO_4 . Получают 29—30 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ, 75% перфторбензциклобутена. Ректификацией 158 г такой смеси выделено 78,5 г перфторбензциклобутена; т. кип. 117°C, n_D^{20} 1,3868.

Примечания

1. Используют кварцевую трубку (650×30 мм), слаженную пильзой для термометры, конической воронкой с противоударением и электрическим обогревом, газоотводящей трубкой и алмазным для соединения с прибором. Электрическая печь типа Т-400/00.
2. Водяную трубку (алюмин) следует мыть через каждые 5 ч разбавленным раствором перфторбензциклобутена с продуктами термолитиза.

ПЕРФТОРИДИАН



C_6F_8

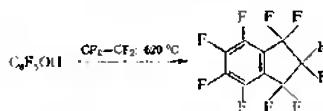
Мол. масса 298

Перфторидиан — бесцветная жидкость с характерным запахом. Растворим в обычных органических растворителях, плохо растворим в воде. Т. кип. 140°C [265], 141—142°C [256], 136°C [257]; n_D^{20} 1,3810 [255, 256], n_D^{20} 1,3775 [257].

Методы получения

Перфторидиан получают совместным пиролизом производных пентафторбензола, содержащих электронодонорные заместители — OH , OCH_3 , SH , NH_2 , с тетрафторэтиленом при 620—720°C (выход 30—60%) [255, 256], дефторированием перфторпергидроидана на никелевом катализаторе при 490°C (выход 33%) [257], пропусканием гексафторциклопентадиена над фторидом щелочных или щелочноземельных металлов при 400—700°C [258] или перфтор(бицикло[4,3,0]нона-1,5,7,9) над железным катализатором (выход 26%) [259].

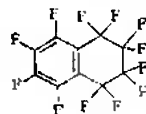
Описание синтеза



Через кварцевую трубку (см. примечание 1 на с. 139) при 620°C одновременно пропускают 1700 г (17 моль) тетрафторэтилена (со скоростью 15 л/ч) и 637 г (3,45 моль) пентафторфенола (26 г/ч). Пиролизат улавливают в двухгорлой колбе емкостью 1 л, слаженной водяной трубкой (см. примечание 2 на с. 139) и эффективным обратным водяным холодильником с газоотводящей трубкой. Добавляют 200 мл воды и перегоняют с паром; органический слой

отделяют и сушат над $MgSO_4$. Получают 750 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ, 60% перфтористана. Продукт перегоняют на ректификационной колонке со стеклянной насадкой (число теоретических тарелок 35--40, флегмовое число 10), отбирая фракцию с т. кип. 141--142°C. Выход перфтористана 320 г (31%); n_D^{20} 1,3610.

ПЕРФТОРТЕТРАЛИН



$C_{16}F_{12}$

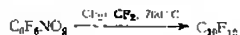
Мол. масса 348

Перфтортетралин — бесцветная жидкость со специфическим запахом. Растворим в большинстве органических растворителей. Т. кип. 165,9°C [255, 256], 166°C [260], n_D^{20} 1,3822 [255, 256].

Методы получения

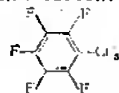
Перфтортетралин получают совместным пиролизом пентафторнитробензола или пентафторбензолсульфохлорида с тетрафторэтиленом при 650—700°C (выход 10%) [255, 256], а также дефторированием перфтордекалина (выход 58%) [260].

Описание синтеза



Через кварцевую трубку (см. примечания 1, 2 на с. 139) одновременно пропускают 390 г (1,83 моль) пентафторнитробензола (со скоростью 25 г/ч) и 1050 г (10,5 моль) тетрафторэтилена (со скоростью 15 л/ч) в течение 15,5 ч. Реакционную смесь, содержащую углеводородный пиролизат и двухфторную колбе емкостью 500 мл с эффективным обратным холодильником, перегоняют с пазом, органический слой отделяют, сушат над $MgSO_4$. Получают 325 г смеси, ректификацией которой выделяют 56—58 г (9—10%) перфтортетралина; т. кип. 165—166°C; n_D^{20} 1,3822.

ОКТАФТОРТОЛУОЛ



C_8F_7

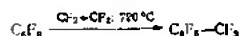
Мол. масса 236

Октафтортолуол — бесцветная летучая жидкость. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 103,5—104,5°C [261], n_D^{20} 1,3664 [261], d_4^{20} 1,668 [261].

Методы получения

Октафтортолуол получают совместным пиролизом гексафторбензола с тетрафторэтиленом в трубчатом реакторе из нержавеющей или углеродистой сталей (выход 90—96%; конверсия 62—65%) [261]. Другие методы получения см. [16, с. 143].

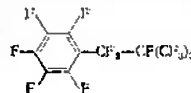
Описание синтеза



Через трубку из нержавеющей стали (см. примечание) при 720°C одновременно пропускают 93 г (0,5 моль) гексафторбензола со скоростью 60 г/ч и тетрафторэтилен со скоростью 10 л/ч в течение 1,5 ч. Пиролизат конденсируют в охлаждаемом водой холодильнике и собирают в приемник, помещенном в охлаждающую смесь (ацетон — сухой лед). Получают 110—115 г смеси, из которой ректификацией на ректификационной колонке (число теоретических тарелок ~20) выделяют 33—35 г гексафторбензола и 66—73 г октафтортолуола. Выход октафтортолуола 62—65%; т. кип. 103,5—104,5°C; n_D^{20} 1,3664; d_4^{20} 1,6680.

Примечание. Используют трубку (200×20 мм), снабженную гравитационными термометрами, капиллярной воронкой с противодавлением, гомогенизирующей трубкой и аэрозолью для соединения с дренажом. Защитная печь типа Т-40/600.

ПЕРФТОР(2-МЕТИЛПРОПИЛ)БЕНЗОЛ*



$C_{10}F_{11}$

Мол. масса 386

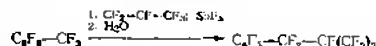
Перфтор(2-метилпропил)бензол — бесцветная летучая жидкость. Растворим в большинстве органических растворителей. Т. кип. 65°C при 50 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3550.

Методы получения

Перфтор(2-метилпропил)бензол получают реакцией октафтортолуола с гексафторпропиленом в присутствии пятифтористой сурьмы (выход 60%).

* Метод предложен Т. Г. Фурцева.

Описание синтеза

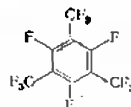


В стальной вращающийся автоклав из нержавеющей стали емкостью 100 мл, охлажденный до -60°C , помещают 8 г (0,034 моль) октафтортолуола, 50 г SbF_5 , 10 мл безводного HF и 5,1 г (0,034 моль) гексафторпропилена (примечание 1) и нагревают 4 ч при $50-60^\circ\text{C}$ (примечание 2). Затем автоклав охлаждают до комнатной температуры и с помощью вентилля доводят давление до атмосферного. Реакционную смесь выпаривают из автоклава на 500 г льда, экстрагируют хлористым метилом (200 мл). Экстракт промывают 250 мл воды и сушат над MgSO_4 . Хлористый метилен отгоняют на водяной бане, остаток перегоняют в вакууме на масляной бане, собирая фракцию с т. кип. $64-65^\circ\text{C}$ при 50 мм рт. ст. Выход перфтор(2-метилпропил)бензола 6 г, 6,5 г (59-61%).

Примечания

1. Необходимо строго соблюдать такой порядок приближения реактивов: поддерживать указанную температуру в автоклаве до зрелой загрузки.
2. В отсутствие перечисленных выше веществ продукта уменьшается.

ПЕРФТОРМЕЗИТИЛЕН



C_6F_8

Мол. масса 336

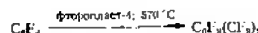
Перфтормезитилен — бесцветная летучая жидкость. Растворим в обычных органических растворителях, нерастворим в воде. Т. кип. $139-139,5^\circ\text{C}$ [262].

Методы получения

Перфтормезитилен получают реакцией гексафторбензола или октафтортолуола и перфторсилолов с избытком фторопласта-4 в автоклаве при $450-600^\circ\text{C}$ (выход 42%) [262]; пиролизическим дефторированием на железном катализаторе при 470°C перфтор(1,3,5-триметилциклогексана) (выход 35%) [263, 264] или перфтор(1,2-диметилциклогексана) над углем при 600°C [265]. Перфтормезитилен получают также пиролизом фторопласта-4 ($530-560^\circ\text{C}$, 100 кгс/см²) в присутствии катализаторов (Ni, Fe, Co) [266], а также взаимодействием гексафторбензола с галоформами и KF при $400-450^\circ\text{C}$ в автоклаве [267].

Предлагаемый метод основан на данных работы [262].

Описание синтеза

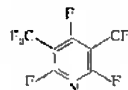


Во вращающемся автоклаве из нержавеющей стали емкостью 1 л, снабженном манометром, вентилем и гильзой для термометра, нагревают 225 г (1,21 моль) гексафторбензола и 350 г нетоксичного фторопласта-4 (примечание 1) в течение 8 ч при 570°C . После охлаждения давление в автоклаве доводят до атмосферного (примечание 2), гильзу для термометра закрывают полой стальной трубкой и реакционную смесь отгоняют с паром из автоклава (примечание 3). Органический слой отделяют, сушат над MgSO_4 . Получают 340-360 г смеси, содержащей, по данным ГХХ, 50-55% перфтормезитилена. Полученную смесь перегоняют на ректификационной колонке (число теоретических тарелок ~ 40), отбирая фракцию с т. кип. $139-139,5^\circ\text{C}$. Выход перфтормезитилена 150 г (37%) (примечание 4).

Примечания

1. Структуру фторопласта-4 перед реакцией промывают азотом, эфиром и сушат на воздухе, затем в вакууме при $150-200^\circ\text{C}$.
2. Продукты реакции можно выделить перегонкой с паром: реакционной смеси, перекачанной в колбу и охлажденную до комнатной температуры, автоклава.
3. Среди газообразных продуктов реакции может содержаться токсичный перфторнитрил, поэтому при спуске давления в автоклаве и перегонке с паром следует соблюдать осторожность и работать под эффективной тягой.
4. Перфтормезитилен, полученный таким путем, содержит 1-3% труднотделимого перфторциана.

ПЕРФТОР-3,5-ЛУТИДИН



$\text{C}_6\text{F}_8\text{N}$

Мол. масса 269

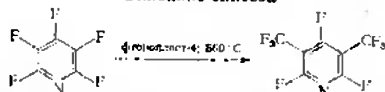
Перфтор-3,5-лутидин — бесцветная летучая жидкость. Растворим в большинстве органических растворителей. Т. кип. $117,2-117,4^\circ\text{C}$ [268].

Методы получения

Перфтор-3,5-лутидин получают взаимодействием перфторпиридина с фторидом калия или фторопластом-4 при $560-570^\circ\text{C}$ (выход 48%) [268, 269].

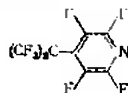
Предлагаемый метод основан на данных работы [268].

Описание синтеза



В стальной вращающейся автоклаве емкостью 100 мл, снабженный вентилем и спиртовой для термометра, загружают 30 г (0,178 моль) пентафторпиридина и 20,6 г фторондста-4 (см. примечание 1 на с. 143) и нагревают при 560°C в течение 7 ч. Автоклав охлаждают до -10°C, доводят давление до атмосферного и переносят реакционную смесь в колбу емкостью 1 л. Остатки смывают со стенок автоклава 300 мл воды, переносят в ту же колбу и перегоняют с паром. Органический слой отделяют, сушат над $MgSO_4$. Получают 42—43 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ, 55% перфтор-3,5-пятина. Смесь (130 г, три опыта) перегоняют на ректификационной колонке со стеклянной насадкой (целого теоретического тарелок ~40), отбавляя фракцию с т. кип. 117,2—117,4°C. Выход перфтор-3,5-пятина 50—55% (34—37%).

ПЕРФТОР-γ-ТРЕТ-БУТИЛПИРИДИН



$C_6F_{11}N$

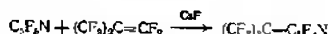
Мол. масса 369

Перфтор-γ-трет-бутилпиридин — бесцветная жидкость с характерным запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 151—153°C. n_D^{20} 1,3670 [133].

Методы получения

Перфтор-γ-трет-бутилпиридин получают взаимодействием пентафторпиридина с перфторизобутиленом (см. примечание) в присутствии фтористого азота (выход 92%) [133].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, газовой трубкой и обранным холодильником, охлаждаемым смесью ацетона и сухого льда, помещают 5 г (0,03 моль) пентафторпиридина (получение см. [16, с. 134]), 7,5 г (0,05 моль) свежепрокаленного тонкоизмельченного CS_2 , 30 мл абсолютного тет-

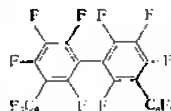
рагидротиофен-1,1-диоксида и при интенсивном перемешивании вводят 10 г (0,05 моль) перфторизобутилена (см. примечание). Перемешивание ведут при комнатной температуре в течение 5 ч, затем реакционную массу отфильтровывают и фильтрат перегоняют. Выход перфтор-γ-трет-бутилпиридина 10 г (92%); т. кип. 151—153°C. n_D^{20} 1,3670.

При нагревании до 80°C перфтор-γ-трет-бутилпиридин вступает в дальнейшее взаимодействие с перфторизобутиленом и CS_2 , давая перфтор(2,4,6-три-трет-бутилпиридин); т. кип. 165—167°C (на перфторлиперитине), выход 30% [133].

Аналогично из нитроперфторбензола и перфторизобутилена получают перфтор-трет-бутилбензол; т. кип. 143—145°C, n_D^{20} 1,3660; выход 61,5%. При проведении реакции при 60°C в течение 2 ч сразу с перфтор-трет-бутилбензолом (выход 21,4%) образуют перфтор-1,4-дигет-бутилбензол; т. кип. 150°C (на теглане); выход 23,4% [133].

Примечание. Перфторизобутилен чрезвычайно токсичен. Веществом необходимо проводить и хорошо действующий вынужденный выход.

м,м'-ПЕРФТОРКАТЕРФЕНИЛ



$C_{12}F_{14}$

Мол. масса 330

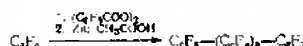
м,м'-Перфторктерфенил — белое кристаллическое вещество. Ограниченно растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 113,5—114,5°C [270].

Методы получения

м,м'-Перфторктерфенил получают дефторированием перфтор-3,3'-дифенилдициклооксидиен-2,5-ила плавком в вакуумной аппаратуре (выход 90%) [270].

Предложенный метод основан на данных работы [270].

Описание синтеза



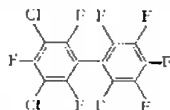
В три ампулы из молибденового стекла загружают по 2,11 г (0,005 моль) перекиси пентафторбензола и 37 г (0,2 моль) гексафторбензола (примечание 1) и нагревают 2,5 ч при 200°C. Реакционную смесь переносят в колбу емкостью 150 мл и отгоняют гексафторбензол на масляной бане при температуре не выше 120°C. Остаток, представляющий собой жидкость бледно-желтого цвета, обрабатывают 30 мл петroleйного эфира (г. т. кип. 40—60°C).

Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Получают 9,8 г продукта с т. пл. 120–130°C (примечание 2). Его переносят в круглодонную колбу емкостью 350 мл, добавляют 150 г цинковой пыли и 200 мл ледяной уксусной кислоты и кипятят с обратным холодильником 6 ч. Реакционную смесь фильтруют, фильтрат выливают в 2 л ледяной воды и остаток отфильтровывают. Цинковую пыль на фильтре промывают ацетоном и выделенный после отгонки ацетона на роторном вакуум-испарителе продукт объединяют с основным. Продукт перекристаллизовывают из гексана. Выход *м,м'*-перфторкватерфенила 7,9 г (83%, на перекиш пентафторбензилла); т. пл. 113,5–114,5°C.

Примечания

1. Запирание ампул следует проводить при глубоком охлаждении с предварительной прижимкой их аргоном, нагревание вести в металлических кожухах. Необходимо строго соблюдать правила вскрытия ампул под давлением.
2. Остаток представляет собой смесь димеров перфтор(3,3'-дифенил)дициклопентадиен-2,5-дила.

ОКТАФТОР-3,5-ДИХЛОРБИФЕНИЛ



$C_{12}Cl_2F_8$

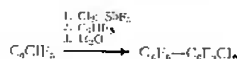
Мол. масса 367

Октафтор-3,5-дихлорбифенил — бесцветное кристаллическое вещество. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 136–137°C при 8 мм рт. ст. [271].

Методы получения

Октафтор-3,5-дихлорбифенил получают взаимодействием пентафторбензола с продуктами хлорирования пергалогенароматических соединений в дитиофтористой среде (выход 75%) [271].

Описание синтеза

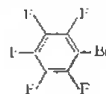


В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром и каплевой воронкой с противодавлением и хлоркальциевой трубкой, загружают 80 г SiH_4 и при 10°C пропускают 4 г (0,05 моль) хлора (см. примечание). Смесь перемешивают 0,5 ч и прибавляют 10,1 г (0,05 моль) пентафторхлорбензола. При

перемешивании выдерживают смесь при 70°C в течение 1 ч. Охлаждают до 10°C, добавляют 8,4 г (0,05 моль) пентафторбензола и нагревают при перемешивании при 70°C в течение 2 ч, затем охлаждают, выливают в 400 г льда и экстрагируют хлористым метилом. Экстракт сушат над $MgSO_4$ и перегоняют, отбирая фракцию с т. кип. 136–137°C при 8 мм рт. ст. Выход октафтор-3,5-дихлорбифенила 13,5–14 г (74–75%).

Примечание. Количество хлора определяют по удельной массе.

ПЕНТАФТОРБРОМБЕНЗОЛ



C_6BrF_5

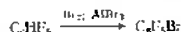
Мол. масса 247

Пентафторбромбензол — бесцветная подвижная жидкость с резким запахом. Т. кип. 134–135°C; n_D^{20} 1,4505 [16, с. 141].

Методы получения

Основные методы получения пентафторбромбензола см. [16, с. 141]. Предлагаемый метод является гидрированием способом [272, 273] и заключается в бромировании пентафторбензола.

Описание синтеза



В четырехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником с газоотводящей системой, термометром и каплевой воронкой, загружают 480 г (3 моль) брома. При интенсивном перемешивании порциями добавляют 2,7 г (0,1 моль) металлического алюминия (примечание 1). После окончания при-
бавления алюминия реакционную смесь охлаждают до 20°C и в течение 1 ч прибавляют 252 г (1,5 моль) пентафторбензола, под-
держивая температуру не выше 20°C. Затем смесь при постоянном перемешивании нагревают при 50°C в течение 4 ч (примечание 2), затем при 70°C еще 4 ч. Реакционную смесь обрабатывают 10%-ным водным раствором $NaHSO_4$ (примечание 3) до исчезновения бурой окраски. Органический слой отделяют, промывают 300 мл воды, сушат над $MgSO_4$ и перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 134–135°C. Выход пентафторбромбензола 435 г (85%); n_D^{20} 1,4492.

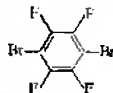
Примечания

1. Металлический алюминий бурно реагирует с бромом. Поэтому необходимо добавлять алюминий порциями в виде небольших пластинок при перемешивании смеси.

2. С целью уменьшения потерь брома и гексафторбензола, вносимых бромистым дихлоридом, необходимо использовать обратный холодильник.

3. Лучше к реакционной смеси добавлять 0,5 л хлорсодержащего раствора NaHSO_4 , а затем при перемешивании — сухой NaHSO_4 до исчезновения бурной окиски.

ТЕТРАФТОР-1,4-ДИБРОМБЕНЗОЛ



$\text{C}_6\text{Br}_2\text{F}_4$

Мол. масса 308

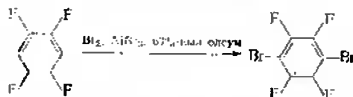
Тетрафтор-1,4-дибромбензол — белое кристаллическое вещество. Растворяется в обычных органических растворителях. Т. пл. $76-77^\circ\text{C}$ [274, 275].

Методы получения

Тетрафтор-1,4-дибромбензол получают бромированием 1,2,4,5-тетрафторбензола бромом в среде 60%-ного oleuma (выход 78%) [274, 275], взаимодействием гексабромбензола с фторидом калия в этиловом при $380-430^\circ\text{C}$ [276] или в сульфолане [277] (в смеси с другими изомерами), пиролизом фтортрибромметана при $630-640^\circ\text{C}$ (в смеси с другими изомерами) [278, 279], реакцией смеси 1,3- и 1,4-дигалогенотетрафторбензолов (1:1) с бромом в уксусной кислоте [280].

Предлагаемый способ основан на данных работы [274].

Описание синтеза

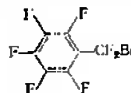


В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, всасывают 100 мл 60%-ного oleuma, 160 г (54 мм; 1 моль) брома, 2 г безводного AlBr_3 и 50 г (0,3 моль) 1,2,4,5-тетрафторбензола. Реакционную смесь при перемешивании нагревают при 50°C в течение 4 ч и вытравливают в 1,5 кг льда (см. примечание). Затем добавляют 10%-ный водный раствор NaHSO_4 до обесцвечивания раствора. Вытравивший осадок отфильтровывают, промывают водой (2 раза по 150 мл) на воронке Бюхнера, сушат. Выход тетра-

фтор-1,4-дибромбензола 72–78 г (70–76%); т. пл. $76-77^\circ\text{C}$ (из водного спирта).

Примечание. Реакционную смесь лучше перелить в дополнительную воронку с длинным узкоотверстным концом, погруженным на дно сосуда, в котором происходит разложение реакционной смеси.

ГЕПТАФТОРБЕНЗИЛБРОМИД



C_7BrF_6

Мол. масса 397

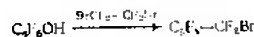
Гептафторбензилбромид — бесцветная подвижная жидкость со специфическим запахом. Растворяется в обычных органических растворителях. Т. кип. $151-151,5^\circ\text{C}$ [281].

Методы получения

Гептафторбензилбромид получают совместным пиролизом гексафторбензола с тетрафторэтиленом с добавлением брома или с тетрафтор-1,2-дибромэтаном при $570-600^\circ\text{C}$ (выход 23%) [281], пиролизом тетрафтор-2-бромилпентафторбензильного эфира [281], бромированием бромом гексафтор (диформетил)бензола при $380-390^\circ\text{C}$ (выход 45%) [282].

Предлагаемый метод основан на данных работы [281].

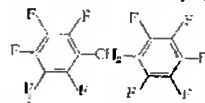
Описание синтеза



Через кварцевую трубку (см. примечания 1, 2 на с. 139) одновременно пропускают 209,5 г (1 моль) гексафторбензола и 397 г (1,53 моль) тетрафтор-1,2-дибромэтана при 600°C в течение 7 ч. Пиролизат собирают в конденсирующем устройстве, состоящем из двухгорлой колбы емкостью 1 л с обратным холодильником, охлаждаемым водой, и ловушки, охлаждаемой смесью ацетона и сухого льда. Продукты пиролиза переливают в колбу, органической слой отделяют, сушат над MgSO_4 . Продукт (395 г) (см. примечание) перегоняют на рефлюксационной колонке (теоретических тарелок ~20), отбирая фракцию с т. кип. $151-151,5^\circ\text{C}$. Выход гептафторбензилбромид 78 г (23%).

Примечание. По данным ГХХ, в реакционной смеси содержится 27% гексафторбензилбромид и 12% дифторбензилбензильного эфира.

БИС(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)МЕТАН



$C_{12}F_{10}$

Мол. масса 348

Бис(пентафторфенил)метан — белое кристаллическое вещество. Растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 63—64°C [283, 284], 62°C [285, 286]. Возгоняется при 50—55°C (0,05 мм рт. ст.) [283]. Т. кип. 110—115°C при 2 мм рт. ст. [285], p_K 21,2 [287].

Методы получения

Бис(пентафторфенил)метан получают при реакции пентафторбензола с хлористым метилом в присутствии $AlCl_3$ (выход 39,76%) [283, 284] или смесью $AlCl_3-SnCl_4$ (выход 34%) [283, 284]. $AlCl_3-Sn$ (выход 30%) [283, 284]; взаимодействием пентафторбензола с 2,3,4,5,6-пентафторбензилхлоридом в присутствии $AlCl_3$ (выход 27% [283, 284], 80% [286]); реакцией декафторбензофенона с диоксидоводородной кислотой в присутствии красного фосфора (выход 50%) [285]; взаимодействием декафторбензгидрола с диоксидоводородной кислотой в присутствии красного фосфора (выход 60%) или с иодом в присутствии красного фосфора в уксусной кислоте (выход 33,8%) [285]; реакцией бис(пентафторфенил)хлорметана с дифенилртутью в тетралине (выход 43%) [285]; взаимодействием хлорангидрида пентафторфенилуксусной кислоты с пентафторбензолом в присутствии $AlCl_3$ (выход 71,5%); окислением бис(пентафторфенил)уксусного альдегида окисью хрома в уксусной кислоте с последующим декафторбензилованием образующейся при этом декафтордифенилуксусной кислоты [286].

Предлагаемый метод основан на данных работ [283, 284].

Описание синтеза



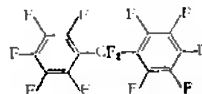
В стальной автоклав емкостью 100 мл, снабженный пентилем и гильзой для термометра, загружают 45,3 г (0,27 моль) пентафторбензола, 11,5 г (0,135 моль) свежеперегнанного хлористого метилона и 36 г (0,27 моль) безводного $AlCl_3$ (примечание 1). Автоклав нагревают при 150°C в течение 5 ч, затем охлаждают до комнатной температуры, доводят давление до атмосферного и переносит продукт реакции в стакан емкостью 1 л. Добавляют 200 мл воды (примечание 2), подкисляют концентрированной HCl (50 мл) и экстрагируют эфиром (3 раза по 75 мл). Эфирный экстракт пре-

мывают водой (2 раза по 50 мл) и сушат над $MgSO_4$. После отгонки эфира на роторном вакуум-испарителе получают 33 г (80%) бис(пентафторфенил)метана в виде белых кристаллов. После перегонки получают 24—25 г (51—53%) бис(пентафторфенил)метана; т. кип. 110—114°C при 2 мм рт. ст.; т. пл. 63—64°C.

Примечания

1. Операции загрузки необходимо проводить очень малым количеством гидролиза безводного $AlCl_3$.
2. Вследствие экзотермичности реакции $AlCl_3$ с водой необходимо исключать доступ и использование деиодовой воды.

БИС(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)ДИФТОРМЕТАН



$C_{12}F_{12}$

Мол. масса 384

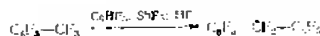
Бис(пентафторфенил)дифторметан — белый кристаллический продукт. Устойчив к влаге воздуха и свету. Растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 46—48°C [288], 49—50°C [289].

Методы получения

Бис(пентафторфенил)дифторметан получают взаимодействием октафтортолуола с пентафторбензолом в присутствии SbF_5 и безводного HF (выход 68%) [288] и действием SF_6 на декафторбензофенон (выход 88%) [289].

Предлагаемый метод основан на данных работы [288].

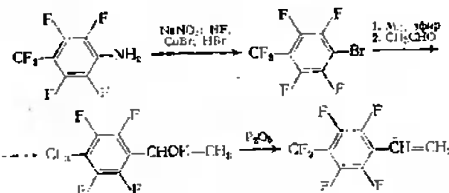
Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой с обратным клапаном и хлоркальциевой трубкой и термометром, помещают 50 г SbF_5 . При интенсивном перемешивании по каплям добавляют 14,2 г (0,06 моль) октафтортолуола и выдерживают при 20°C в течение 0,5 ч. Затем при этой же температуре добавляют 10,1 г (0,06 моль) пентафторбензола и при перемешивании выдерживают 1 ч. В полиэтиленовую склянку с

2,3,5,6-Тетрафтор-4-трифторметилстирол получают дегидратацией α -(2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенил)этилового спирта над P_2O_5 .

Описание синтеза



Гексафтор-4-бромтолуол. В полиэтиленовую склянку емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, загружают 350 мл безводного HF, охлаждают до -20°C и порциями прибавляют 233 г (1 моль) 2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметиланилина (примечание 1). При интенсивном перемешивании к реакционной смеси добавляют порциями по 2 г (примечание 2) сухого NaNO_2 в течение 1,5 ч, поддерживая температуру смеси -20°C . Выдерживают при этой температуре 2 ч и затем в течение 2 ч поднимают температуру до 20°C . Реакционную смесь желтого цвета выливают и нагревают до 70°C в растворе SnBr_4 (примечание 3) и в 1 л бромоводородной кислоты, помешенный в полиэтиленовую склянку емкостью 3 л (примечание 4). Через 3 ч раствор разбавляют 2,5 л воды и экстрагируют 1,5 л хлористого метилена (примечание 5). Экстракт зеленого цвета сушат над MgSO_4 . После отгонки хлористого метилена на водяной бане из колбы с шлюпным дефлегматором остаток перегоняют с паром. Органический слой отделяют, сушат над MgSO_4 и перегоняют, собирая фракцию с т. кип. $152-153^{\circ}\text{C}$. Выход гексафтор-4-бромтолуола 215 г (75%).

α -(2,3,5,6-Тетрафтор-4-трифторметилфенил)этиловый спирт. В четырехлитровой колбе емкостью 2 л, снабженной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой и термометром, получают реактив Гриньяра из 200 г (0,7 моль) гексафтор-4-бромтолуола и 18,2 г (0,75 моль) магния в 4 л эфира (получение реактива Гриньяра см. [16, с. 140]). Реакционную смесь охлаждают до -5 до -10°C и при интенсивном перемешивании по каплям в течение 1 ч добавляют 160 г (3,6 моль) ацетальдегида, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше -5°C . Затем смесь выдерживают 2 ч при 0°C и 20 ч при 20°C . Выливают в смесь 900 г льда и 300 мл концентрированной HCl , эфирный слой отделяют, нижний экстрагируют эфиром.

плотной крышкой емкостью 0,5 л наливает 200 мл свежегетерогенного безводного фтористого водорода (примечание 1) и охлаждает до -10°C . Реакционную смесь из колбы медленно, порциями, добавляют к раствору фтористого водорода таким образом, чтобы температура в склянке не поднималась выше 10°C (примечание 2). Смесь выдерживают в полиэтиленовой склянке при 20°C в течение 5 ч и выдают из 1,5 кг льда (примечание 3). В полученный осадок добавляют воронку Вюльера, промывая 250 мл воды, сушат сначала на воздухе, затем над P_2O_5 . Выход (дегидратация) диформетана $15,7-17,1$ г (68-74%); т. пл. $47-49^{\circ}\text{C}$ (из термолетного эфира с т. кип. $40-60^{\circ}\text{C}$).

Примечания

1. С безводным HF можно работать в склянке или полиэтиленовой склянке в атмосфере азотистого газа. Даже разбавленный HF при попадании на кожу вызывает ожоги, поэтому необходимо соблюдать осторожность. При работе с безводным HF необходимо строго соблюдать правила работы с кислотами, особенно в отношении выливания кислоты, обязательно использовать резиновые перчатки, костюм, обувь и обувь с закрытыми носками, лицо защищать экраном из органического стекла.

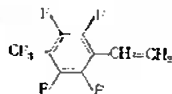
2. При работе с безводным HF необходимо строго соблюдать правила работы с кислотами, особенно в отношении выливания кислоты, обязательно использовать резиновые перчатки, костюм, обувь и обувь с закрытыми носками, лицо защищать экраном из органического стекла.

3. При попадании фтористого водорода на кожу дождевое место следует промыть сильной струей холодной воды, затем погрузить на 30 мин в смесь льда и насыщенного раствора MgSO_4 . После этого дождевое место надо сушить в течение 10 мин, дождевое место, содержащее ожог, мочить и лечить в течение 10 мин, дождевое место, содержащее ожог, мочить и лечить в течение 10 мин, дождевое место, содержащее ожог, мочить и лечить в течение 10 мин.

4. Фтористый водород, растворяет в воде с выделением большого количества тепла, поэтому операцию следует проводить в сухой атмосфере. Раствор SnBr_4 в HF сопрогоняется выделение тепла и при быстром промывании смеси хлористого метилена реакционной смеси.

5. HF и SnBr_4 растворяет в воде с выделением большого количества тепла, поэтому необходимо соблюдать осторожность при выливании этой смеси в воду, так как это может вызвать ожог. Желательно охлаждение склянки водным льдом.

2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-4-ТРИФТОРМЕТИЛСТИРОЛ*



$\text{C}_{10}\text{H}_3\text{F}_7$

Мол. масса 344

2,3,5,6-Тетрафтор-4-трифторметилстирол — бесцветная подвижная жидкость с резким запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. $153-154^{\circ}\text{C}$; n_D^{20} 1,4290.

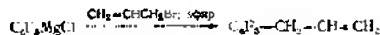
* Метод предложен Г. Г. Фуринным.

Методы получения

3-(Пентафторфенил)пропен-1 получают реакцией пентафторфенилмагнийбромида с аллилбромидом (выход 80%) [290] или гексафторбензола с аллилмагнийбромидом в тетрагидрофуране (выход 14%) [291], а также дегидратацией α -(пентафторфенил)этилового спирта [292].

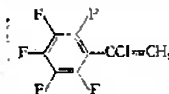
Предлагаемый метод основан на данных работы [290].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 2 л, снабженную мешалкой, канальной воронкой и обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой, помещают реактив Гриньяра из 202,5 г (1 моль) пентафторхлорбензола [16, с. 140]. Затем при 20°C прибавляют 150 г (1,24 моль) свежеперегнанного аллилбромида в 300 мл эфира. Смесь перемешивают 3 ч и выливают в смесь 500 г льда и 250 мл концентрированной HCl. Эфирный слой отделяют, водный экстрагируют эфиром (3 раза по 150 мл). Эфирные растворы объединяют, промывают 250 мл 10%-ного водного раствора Na_2CO_3 водой и сушат над MgSO_4 . Эфир отгоняют на водяной бане из колбы с элюирующим асфальгатором, а остаток перегоняют на масляной бане, собирая фракцию с т. кип. 148—150°C. Выход 3-(пентафторфенил)пропена-1 177 г (85%); n_D^{20} 1,4268.

2,3,4,5,6-ПЕНТАФТОР- α -ХЛОРСТИРОЛ*



$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClF}_5$

Мол. масса 228,5

2,3,4,5,6-Пентафтор- α -хлорстирол — бесцветная жидкость с резким запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 159—160°C; n_D^{20} 1,4500.

Методы получения

2,3,4,5,6-Пентафтор- α -хлорстирол получают дегалогенированием 1,1,2-трихлор-1-(пентафторфенил)этана цинком в спирте (выход 75%).

* Метод предложен В. М. Власовым.

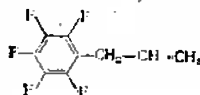
Эфирные растворы объединяют, промывают 250 мл 2%-ного водного раствора NaHCO_3 водой и сушат над MgSO_4 . После отгонки эфира на водяной бане остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 110—111°C при 17 мм рт. ст. Выход α -(2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенил)этилового спирта 140—146 г (76—80%).

2,3,5,6-Тетрафтор-4-трифторметилстирол. В трехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой, канальной воронкой и обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой, загружают 57 г (0,4 моль) P_2O_5 , 3 г (0,028 моль) гидрохинона и медленно прибавляют 140 г (0,535 моль) α -(2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенил)этилового спирта. Реакционную смесь перемешивают (примесей 6) и затем нагревают на масляной бане в течение 2 ч при 150°C. Охлаждают, отгоняют сырой продукт в вакууме (50 мм рт. ст.), повышая в конце отгонки температуру в бане до 170°C. Собравший отгон перегоняют (с добавкой 1 г гидрохинона), собирая фракцию с т. кип. 153—154°C. Выход 2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилстирола 70—73 г (54—56%); n_D^{20} 1,4290.

Примечания

1. Растворение 2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилстирола в HF сопровождается выделением тепла.
2. При более интенсивном прибавлении NaNO_2 выделяются окислы азота.
3. Получение SnH_4 в колбе емкостью 2 л растворяют при нагревании до 70°C 500 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 250 г KBr в 1,2 л воды. Раствор зеленого цвета охлаждают и добавляют порциями 250 г сухого NaHSO_3 . Белый мелкокристаллический осадок промывают декантацией водой (4 раза по 1,5 л) и затем растворяют в бромистоводородной кислоте.
4. Отработав водород реагирует с водой с выделением большого количества тепла, поэтому необходимо соблюдать осторожность при вытеснении этой смеси. О мерах предосторожности при работе с безводным HF см. примечания на с. 152.
5. При проведении экстракции следует соблюдать условия, изложенные в примечании на с. 152. Часто наблюдается выход из строя дегазаторных воронок.
6. Реакционную смесь следует тщательно перемешивать для улучшения контакта компонентов реакции.

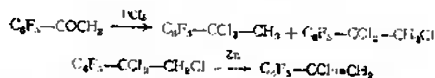
3-(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)ПРОПЕН-1



$\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_5$

Мол. масса 208

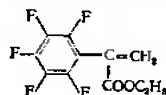
3-(Пентафторфенил)пропен-1 — бесцветная жидкость с резким неприятным запахом. Растворим в обычных органических растворителях, ограниченно растворим в воде. Т. кип. 148—150°C [290], 148—149°C [291]; n_D^{20} 1,4270 [290], n_D^{25} 1,4265 [291].



1,1,2-Трихлор-1-(пентафторфенил)этан и 1,1-дихлор-1-(пентафторфенил)этан. В двухгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 34 г (0,162 моль) свежеперегнанного пентафтороксифенола и 176 г (0,815 моль) измельченного PCl_5 . Реакционную смесь нагревают 2 ч при 100°C, затем 30 ч при 150°C, охлаждают до 20°C и разбавляют 200 мл CCl_4 . Органический слой декантируют, промывают 5%-ным водным раствором Na_2CO_3 до слабощелочной реакции и сушат над MgSO_4 . После отгонки растворителя на ребортом вакуум-испарителе остаток перегоняют на ректификационной колонке со стеклянной насадкой (число теоретических тарелок ~20), собирая фракцию с т. кип. 115—117°C при 25 мм рт. ст. Выход 1,1-дихлор-1-(пентафторфенил)этана 8,7 г (20%); n_D^{25} 1,4680.

Кубовый остаток перегоняют без ректификационной колонки, собирая фракцию с т. кип. 113—115°C при 20 мм рт. ст. Выход 1,1,2-трихлор-1-(пентафторфенил)этана 15,6 г (32%); n_D^{25} 1,4870.

2,3,4,5,6-Пентафтор- α -хлорстирол. В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную термометром, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружают 1,5 г (0,023 моль) цинковой пыли, 0,02 г безводного ZnCl_2 и 7 мл абсолютного спирта. Смесь кипятят 10 мин, затем прибавляют по каплям в течение 20 мин 4,7 г (0,0137 моль) 1,1,2-трихлор-1-(пентафторфенил)этана и кипятят 2 ч. Реакционную смесь охлаждают, отфильтровывают от цинка, промывают на фильтре промывают 20 мл спирта и фильтрат разбавляют 30 мл воды. Органический слой отделяют, сушат над MgSO_4 и перегоняют над небольшим количеством P_2O_5 , собирая фракцию с т. кип. 159—160°C. Выход 2,3,4,5,6-пентафтор- α -хлорстирола 2,7 г (75%); n_D^{25} 1,4500.

2,3,4,5,6-ПЕНТАФТОР- α -КАРБОКСИСТИРОЛ $\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2$

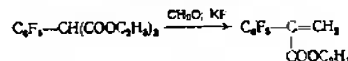
Мол. масса 266

2,3,4,5,6-Пентафтор- α -карбоксистирол — прозрачная жидкость. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 109—111°C при 13 мм рт. ст. [293], n_D^{25} 1,4430 [293].

2,3,4,5,6-Пентафтор- α -карбоксистирол получают по реакции Кнэвенгеля взаимодействием диэтилпентафторфенилмалоната с параформом в присутствии KF и 1,2-диметоксизана (выход 24%) [293].

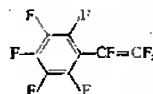
Предлагаемый метод основан на данных работы [293].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, мешалкой и термометром, загружают 7 г (0,12 моль) свежеперегнанного KF и 80 мл 1,2-диметоксизана. Затем при перемешивании добавляют 32,8 г (0,1 моль) диэтилпентафторфенилмалоната и нагревают 24 ч при 60°C. Реакционную смесь охлаждают, выливают в 200 мл 5%-ного раствора HCl и экстрагируют эфиром (3 раза по 50 мл). Экстракт сушат над MgSO_4 . После отгонки эфира на водяной бане остаток перегоняют на ректификационной колонке (число теоретических тарелок ~10), собирая фракцию с т. кип. 109—111°C при 13 мм рт. ст. Выход 2,3,4,5,6-пентафтор- α -карбоксистирола 11—12 г (23—26%); n_D^{25} 1,4430.

ПЕРФТОРСТИРОЛ

 C_7F_8

Мол. масса 216

Перфторстирол — бесцветная подвижная жидкость. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 120—121°C [294], 124—125°C [295], 121°C [296].

Методы получения

Перфторстирол получают дегалогенированием α - или β -хлорно-нафторэтилбензола или их смеси над железными стружками при 570—620°C (выход 30%) [294]; взаимодействием пентафторфенилмеди с трифторэтиленом (выход 55%) [295, 297, 298]; дефторированием перфтор(этил)бензола над железом или никелем при 600°C (выход 15%) [296; 299, с 166—203]; пиролизом октафтор- β -хлор- α -гидроэтилбензола при 450—650°C (выход 40—45%)

или дегидрохлорированием его под действием щелочи (выход 46%) [300]; термическим димериз гексафторциклопентадиена (выход 0,5–16%) [258, 301]; ниролоним наофтор- α -гидроэтилбензола или октафтор- β -хлор- α -гидроэтилбензола при 500–900°C [302]; дегидрохлорированием октафтор- β -хлор- α -гидроэтилбензола действием КОН [302], взаимодействием наофтор- α -гидроэтилбензола с метилином с последующим нагреванием продукта реакции (выход 85–90%) [303], реакцией пентафторциклопентадиена с избытком тетрафторэтилена в эфире при -20°C (выход 10%) [303]; дегалогенированием наофтор- α -бромэтилбензола или октафтор- β -хлор- α -бромэтилбензола при 600–650°C (выход 95%) [295, 302, 303], дегбромированием октафтор- α - β -дибромэтилбензола ником в смеси (выход 89%) [304].

Олигосахар синтеза

Нонафтор-β-хлорэтилбензол. В реактор из нержавеющей стали емкостью 0,5 л. снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой с противодавлением и хлоркальцевой трубкой, загружают 43 г SiH_4 (примесей 1) и при интенсивном перемешивании в течение 6 ч при -10 — -5°C добавляют смесь 109 г (0,65 моль) нонафторбензола и 122 г (0,65 моль) 1,2,3-трифтор-1,1,2-трихлорэтана. Затем температуру реакционной смеси в течение 2 ч поднимают до 20°C при непрерывном перемешивании и выливают на 3 кг льда (примесей 2). Органический слой отделяют, водный экстрагируют хлористым метаном. Экстракт объединяют с основным продуктом и промывают водой до нейтральной реакции по лакмусу. Сушат над MgSO_4 . После отгонки растворителя с небольшим избытком дефлегматором на водяной бане получают 130 г смеси, содержащей, по данным ЖХ, 74% коэффтор-β-хлорэтилбензола. Реакционную смесь перегоняют на ректификационной колонке (число теоретических тарелок ~ 20) со стеклянной паясодой, собирая фракцию с т. кип. 151 — 152°C . Выход коэффтор-β-хлорэтилбензола 91–93 г (80–81%). Т. кип. 151 — 152°C [305].

15B

1. Пятифтористая сурьма весьма гигроскопична; загрузку в реактор лучше производить в сухой камере. Рекомендуется проводить реакцию в атмосфере инертного газа и использовать свежесинтезированную SbF_5 и растворы, содержащие SbF_5 в органических растворителях, со-

При попадании NH_3 на кожу следует быстро смыть ее водой (холодной). При попадании NH_3 на кожу следует быстро смыть ее водой (холодной). При попадании NH_3 на кожу следует быстро смыть ее водой (холодной). При попадании NH_3 на кожу следует быстро смыть ее водой (холодной).

ГЕПТАФТОР-α-ΧΛΟΡΟΣΤΗΡΟΛ

Моа м80с.3 2Г4,5

Гептафтор-*o*-хлорстирол — бесцветная подвижная жидкость с резким характерным запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 144,5°C; n_D^{20} 1,4232 [306].

Гептафтор- α -хлорстирол получают совместным пиролизом пентафторбензотрихлорида с тетрафторэтиленом в кварцевой трубке при 620 °C (выход 38%) [306].

Описание синтеза

Через кварцевую трубку (длина 400 мм, диаметр 20 мм), снабженную капиллярной форсункой, газовой для термолызы и газоловочной трубкой и помещенную в электрическую печь типа Т-40/600, одновременно пропускают при 620°C 350 г (1,22 моль) пентафторбензотрихлоридов (скорость подачи 25 г/ч) и 940 г (9,4 моль) тетрафторэтилена (скорость подачи 15 л/ч). Паролизат улавливают в конденсирующем устройстве, состоящем из двухгорлой колбы емкостью 1 л с обратным холодильником и газоловочной трубкой (см. примечание). По окончании термолыза в колбу добавляют 250 мл воды и продукты паролиза перегоняют с паром. Органический слой отделяют, сушат над $MgSO_4$. Получают 163 г смеси, со-

держатся, по данным ГЖХ, 38% гексафтор- α -хлорстирола. Изодукты перегоняют на ректификационной колонке со стеклянной насадкой (частью теоретических тарелок ~ 40), собирая фракцию с т. кип. 144—145°C. Выход гексафтор- α -хлорстирола 106 г (33%); n_D^{25} 1,4232.

Примечание. Среди газообразных продуктов термолыза могут содержаться высокотоксичные перфторолефины и другие соединения, поэтому следует соблюдать осторожность и вывести образцы газа в эффективно работающую вытяжную систему.

транс-ДЕКАФТОРСТИЛЬБЕН



Мол. масса 360

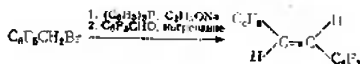
транс-Декафторстильбен — белое кристаллическое вещество. Растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 101,5—103,5°C [307], 101°C [308], 96,5—97,5°C [309].

Методы получения

транс-Декафторстильбен получают взаимодействием пентафторбензилтрифенилфосфонийбромида с пентафторбензальдегидом (выход 32%) [307]; реакцией пентафторбензилтриэтилфосфонийбромида с пентафторбензальдегидом (выход 63%) [308]; реакцией пентафторбензилдифенилфосфонийбромида с транс-диоксидиленом в присутствии SnCl_4 (выход 35%) [309].

Предлагаемый метод основан на данных работы [307].

Описание синтеза

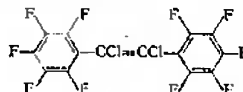


В трехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную термометром, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой с противодавлением и газоподводящей трубкой, загружают 5 г ($\sim 0,01$ моль) 2,3,4,5,6-пентафторбензилтрифенилфосфонийбромида (получение см. с. 162) и 0,5 г (0,0092 моль) этилата натрия в 50 мл абсолютного тетрагидрофурана. Смесь в течение 30 мин выдерживают 50 ч при 20°C, затем добавляют 1,96 г (0,01 моль) пентафторбензальдегида в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана и выдерживают 24 ч при 20°C, затем кипятят в течение 6 ч. Обратный холодильник замещают насадкой Вюрца и отгоняют растворитель. Остаток обрабатывают 100 мл воды и последовательно экстрагируют петролейным эфиром (2 раза по 50 мл)

и эфиром (2 раза по 50 мл). Эфирный экстракт упаривают до половины объема, выпавший осадок отфильтровывают (см. применение), а оставшийся эфир объединяют с экстрактом петролейного эфира. После отгонки растворителей на роторном вакуум-испарителе остаток возгоняют при 110°C (3 мм рт. ст.) и перекристаллизуют из спирта. Выход транс-декафторстильбена 1,1 г (32%); т. пл. 101,5—103,5°C.

Примечание. Осадок (1,6 г) представляет собой трифенилфосфонийсоль т. пл. 152—156°C.

ДЕКАФТОР- α,β -ДИХЛОРСТИЛЬБЕНЫ (цис- и транс-)



$\text{C}_{14}\text{Cl}_2\text{F}_{16}$

Мол. масса 429

Декафтор- α,β -дихлорстильбены — белые кристаллические вещества. Растворимы в обычных органических растворителях. Т. пл. 51—53°C [306].

Методы получения

Смесь изомерных цис- и транс-декафтор- α,β -дихлорстильбенов получают нагреванием при 400—500°C пентафторбензотрихлорида в проточной системе в присутствии меди (выход 80%) или в ампуле при 165°C (выход 81—87%) [308].

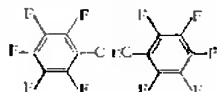
Предлагаемый метод основан на данных работы [306].

Описание синтеза



Через кварцевую трубку (длина 200 мм, диаметр 15 мм), помещенную в электрическую печь и снабженную гильзой для термометра, капельной воронкой и газоподводящей трубкой, при 450°C одновременно пропускают в течение 1 ч 8 г (0,028 моль) пентафторбензотрихлорида и сухой азот (скорость подачи 10 л/ч). Пиролизат собирают в приемнике, который снабжен обратным холодильником и ловушкой, охлаждаемой смесью азотона и сухого льда, затем перегоняют с паром. Органический слой отделяют, сушат над MgSO_4 . Возгонкой при 50°C (3 мм рт. ст.) выделяют чистый продукт. Выход смеси цис- и транс-декафтор- α,β -дихлорстильбенов 5—5,3 г (80—83%); т. пл. 51—53°C.

БИС(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)АЦЕТИЛЕН (ПЕРФТОРТОЛАН)



$C_{12}F_{10}$

Мол. масс 358

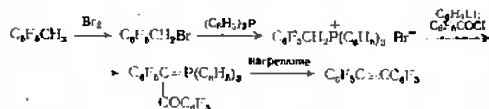
Бис(пентафторфенил)ацетилен — белое кристаллическое вещество. Растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 122—123°C [310], 123—123,5°C [311]; 120—121°C [312]. Возгоняется при 122—123°C [310].

Методы получения

Бис(пентафторфенил)ацетилен получают термоллизом пентафтор- α -(пентафторбензоил)бензилдентрифенилфосфорана, образующегося при реакции пентафторбензилтрифенилфосфонийбромида с *n*-бутиллитием с последующим действием пентафторбензоилхлорида (выход 95%) [310]; взаимодействием пентафторбензоилхлорида с диэтиленгликолем в присутствии $CoCl_2$ (выход 56%) [311]; реакцией пентафторфениллития с трифторбромэтиленом (выход 14,5%) или трифторэтиленом (выход 9%) [312]; взаимодействием пентафторфенилбромида с трибромэтиленом (выход 43%) [313].

Предлагаемый метод основан на данных работы [310].

Описание синтеза.



2,3,4,5,6-Пентафторбензилбромид. В двухгорлую кварцевую колбу емкостью 100 мл, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, загружают 30 г (0,164 моль) пентафтортолуола и медленно, по каплям, в течение 1,5 ч добавляют 30 г (0,188 моль) брома. Реакционную смесь кипятят 45 мин с одновременным облучением ультрафиолетовой лампой, охлаждают и добавляют 180 мл эфира. Эфирный раствор промывают 100 мл 2%-ного водного раствора $NaOH$, 100 мл 3%-ного водного раствора $NaHSO_3$, водой и сушат над $MgSO_4$. После отгонки эфира на водяной бане остаток перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 173—176°C. Выход 2,3,4,5,6-пентафторбензилбромида 34 г (79%).

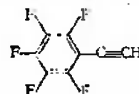
2,3,4,5,6-Пентафторбензилдентрифенилфосфонийбромид. В двухгорлую колбу емкостью 0,3 л, снабженную термометром и обратным холодильником, загружают 37 г (0,14 моль) трифенилфосфина и

18,5 г (0,07 моль) 2,3,4,5,6-пентафторбензилбромида в 200 мл абсолютного бензола. Смесь кипятят 5 ч, охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат. Полученный белый кристаллический продукт перекристаллизовывают из смеси этанол — этилацетат (1:1). Выход 2,3,4,5,6-пентафторбензилтрифенилфосфонийбромида 35,7 г (97,5%, считая на 2,3,4,5,6-пентафторбензилбромид); т. пл. 247—249°C.

Пентафтор- α -(пентафторбензоил) бензилдентрифенилфосфоран. В четырехгорлую колбу емкостью 0,3 л, снабженную обратным холодильником с хлоралканиевой трубкой, капельной воронкой с противодавлением и газоподводной трубкой, мешалкой и термометром, загружают 18 мл 1,6 М раствора *n*-бутиллития (0,0287 моль) в гетане и в токе аргона добавляют в течение 25 мин раствор 15 г (0,0287 моль) 2,3,4,5,6-пентафторбензилтрифенилфосфонийбромида в 200 мл абсолютного бензола. Температуру в колбе поддерживают не выше 15°C при перемешивании раствором. Через 1,5 ч к образующейся оранжево-желтой смеси добавляют по каплям в течение 1 ч раствор 3,6 г (0,0166 моль) хлорангидрида пентафторбензойной кислоты в 40 мл абсолютного бензола. Через 25 мин реакционную смесь фильтруют, твердый осадок перекосят в однугорлую колбу емкостью 160 мл с обратным холодильником и кипятят 3 ч с 100 мл бензола. Реакционную смесь фильтруют, бензольные растворы объединяют и упаривают на роторном вакуум-испарителе. Остаток желтого цвета (11 г) перекристаллизовывают из этилацетата. Выход пентафтор- α -(пентафторбензоил)бензилдентрифенилфосфорана 7,1 г (74%, считая на пентафторбензилхлорид); т. пл. 243—246°C.

Бис(пентафторфенил)ацетилен. В вакуум-сублиматор помещают 7 г пентафтор- α -(пентафторбензоил)бензилдентрифенилфосфорана и нагревают до 310°C при 10 мм рт. ст. Вещество возгоняется в виде белого кристаллического продукта. Возгонку проводят в течение 0,5 ч, продукт перекристаллизовывают из спирта. Выход бис(пентафторфенил)ацетилена 3,7 г (95%); т. пл. 122—123°C.

ПЕНТАФТОРФЕНИЛАЦЕТИЛЕН



C_6H_5

Мол. масса 192

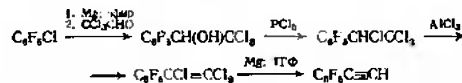
Пентафторфенилацетилен — бесцветная жидкость со своеобразным неприятным запахом. Растворим в обычных органических растворителях, плохо — в воде. При стоянии быстро темнеет. Обладает высокой летучестью. Т. кип. 130—131°C [314], 60—52°C при 37 мм рт. ст. [314а], 64—65°C при 75 мм рт. ст. [314б], d_4^{20} 1,4019 [314б], n_D^{20} 1,4418 [314б].

Методы получения

Пентафторфенилацетилен получают дегалогенированием 1,1,2-трихлор-2-(пентафторфенил)этилена магнием (выход 80%) [314], взаимодействием (пентафторфенил)этилтриэтилсилана с водным раствором NaOH (выход 77%) [314а]; окислением 3-(пентафторфенил)пропин-2-ола-1 перекисью никеля в водно-диоксановом растворе NaOH (выход 70%) [314а].

Предлагаемый метод основан на данных работы [314].

Описание синтеза



Пентафторфенилтрихлорметилкарбинол. В трехгорлой колбе емкостью 2 л, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой с протитонданием, получают реактив Гриньяра [16, с. 140], исходя из 48,6 г (2 моль) Mg, 202,5 г (1 моль) пентафторхлорбензола и 187,5 г (1 моль) 1,2-дибромэтана в 900 мл абсолютного диэтилового эфира. Смесь охлаждают до 0°C и прибавляют 163 г (1,1 моль) трихлорэтилалдегида (примечание 1) в 200 мл абсолютного диэтилового эфира. Реакционную смесь выдерживают 10 ч при 20°C, затем кипятят 1 ч. При перемешивании и охлаждении ледяной баней добавляют медленно, по каплям, в течение 1 ч 350 мл 4 н. H₂SO₄, затем 300 мл воды. Эфирный слой отделяют, фильтрат экстрагируют эфиром (3 раза по 200 мл). Эфирные вытяжки объединяют, сушат над MgSO₄. После отгонки эфира на роторном вакуум-испарителе остаток перегоняют, отбирая фракцию с т. кип. 96–97°C при 1–2 мм рт. ст. Выход пентафторфенилтрихлорметилкарбинола 186,7 г (60%); т. пл. 65–67°C (по данным [314], т. кип. 124–126°C при 20 мм рт. ст.; т. пл. 67–70°C).

1,1,2-Тетрахлор-2-(пентафторфенил)этан. В двухгорлую колбу емкостью 300 мл с обратным холодильником, соединенную через гибкий резиновый шланг с грушевидной колбой на 200 мл, загружают 189 г (0,6 моль) пентафторфенилтрихлорметилкарбинола. Из грушевидной колбы, в которую помещают 125 г (0,6 моль) мелконмелыченного PCl₅, порциями в течение 1,5 ч добавляют PCl₅ так, чтобы смесь слегка кипела (примечание 2). Затем реакционную смесь нагревают 1 ч при 100°C, выливают на 0,5 кг льда и экстрагируют эфиром (3 раза по 200 мл). Эфирный экстракт сушат над MgSO₄. После отгонки эфира на водяной бане остаток перегоняют в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 113–114°C при 16 мм рт. ст. Выход 1,1,2-тетрахлор-2-(пентафторфенил)этана 145–150 г (72–75%) (по данным [314], т. кип. 110°C при 16 мм рт. ст.).

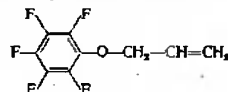
1,1,2-Трихлор-2-(пентафторфенил)этилен. В круглодонную колбу емкостью 250 мл с обратным холодильником загружают 167 г (0,5 моль) 1,1,2-тетрахлор-2-(пентафторфенил)этана и 2,7 г (0,02 моль) безводного AlCl₃ и нагревают 2 ч при 120°C. Выделяющийся HCl поглощают водным раствором соды. Раствор выливают в 300 мл воды, экстрагируют эфиром (3 раза по 250 мл). Эфирный экстракт сушат над MgSO₄. После отгонки эфира на водяной бане остаток перегоняют под вакуумом, отбирая фракцию с т. кип. 84–86°C при 15 мм рт. ст. Выход 1,1,2-трихлор-2-(пентафторфенил)этилена 137–140 г (92–94%) (по данным [314], т. кип. 84°C при 16 мм рт. ст.).

Пентафторфенилацетилен. В трехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 140 мл абсолютного тетрагидрофурана (примечание 3) и 12,1 г (0,5 моль) порошка Mg. Добавляют 47,6 г (0,16 моль) 1,1,2-трихлор-2-(пентафторфенил)этилена так, чтобы смесь равномерно и слабо кипела (примечание 4), затем в течение 1,5 ч нагревают при 80°C. Реакционную смесь перегоняют с паром (примечание 5), отгон экстрагируют эфиром (3 раза по 150 мл). Эфирный экстракт сушат над MgSO₄. После отгонки эфира на водяной бане остаток перегоняют в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 30–45°C при 30 мм рт. ст. Выход пентафторфенилацетилена 14,1–15,3 г (46–50%).

Примечания

1. Трихлорэтилалдегид получают прямой перегонкой (т. кип. 97,5°C) смеси хлорэтилалдегида и концентрированной H₂SO₄ (мольное соотношение 1:1). Окислы HCl в трихлорэтилалдегиде удаляют горячей перегонкой над CaCO₃.
2. Реакция экстрагирования, необходимая для окисления ледяной баней.
3. Выход продукта находится в прямой зависимости от содержания влаги в тетрагидрофуране. Рекомендуется использовать свежеперегнанный тетрагидрофуран, высушенный над натрием (не менее 24 ч).
4. В первый момент добавают не более 5 г 1,1,2-трихлор-2-(пентафторфенил)этилена и ожидают при интенсивном перемешивании реакционной смеси бурного начала реакции и энергичного кипения, затем охлаждают ледяной баней так, чтобы смесь все время слабо кипела.
5. При перегонке с паром экстракционная масса сильно вспенивается, поэтому реакционную смесь следует перенести в колбу для перегонки с паром емкостью не менее 1 л.

(ПРОПЕН-2-ИЛ-1) ПЕНТАФТОРФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР



C₈H₅F₅O

Мол. масса 224

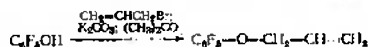
(Пропен-2-ил-1)пентафторфениловый эфир — бесцветная жидкость со своеобразным эфирным запахом. Растворим в обычных органических растворителях, ограниченно растворим в воде. Т. кип. 59°C при 12 мм рт. ст., 49°C при 8 мм рт. ст. [311].

Методы получения

(Пропен-2-ил-1)пентафторфениловый эфир получают при реакции пентафторфенола с избытком аллилбромидом в ацетоне в присутствии поташа (выход 88%) [311]; взаимодействием гексафторбензола с натриевой солью аллилового спирта в тетрагидрофуране (выход 65%) [311].

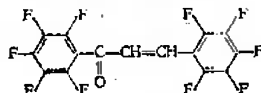
Предлагаемый метод основан на данных работы [311].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и каплевой воронкой, загружают 100 г безводного K_2CO_3 и 200 мл абсолютного ацетона. Суспензию тщательно перемешивают и при 20°C прибавляют в течение 0,5 ч 87 г (0,47 моль) пентафторфенола в 100 мл ацетона. Затем добавляют 100 мл (1,40 г; 1,15 моль) свежеперегнанного аллилбромидом. Реакционную смесь при перемешивании кипятят 16 ч, охлаждают до 20°C, фильтруют на воронке Бюхнера, осадок промывают 100 мл ацетона. Из фильтрата отгоняют ацетон (20 мм рт. ст., температура бани до 60°C). Остаток растворяют в 500 мл эфира, промывают 300 мл 4 н. водного раствора NaHCO_3 , 250 мл воды и сушат над MgSO_4 . После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 73–74°C при 22 мм рт. ст. Выход (пропен-2-ил-1)пентафторфенилового эфира 90 г (85%); n_D^{20} 1,4300.

ПЕРФТОР- α,β -ДИГИДРОХАЛКОН



$\text{C}_{16}\text{H}_2\text{F}_{10}\text{O}$

Мол. масса 388

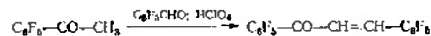
Перфтор- α,β -дигидрохалкон — белое кристаллическое вещество. Растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 54–56°C [316].

Методы получения

Перфтор- α,β -дигидрохалкон получают конденсацией пентафтор- α -бромцетифенона с пентафторбензальдегидом в присутствии 70%-ной HClO_4 (выход 36%) [315].

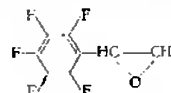
Предлагаемый метод основан на данных работы [315].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную термометром, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и мешалкой, загружают 12,6 г (0,06 моль) пентафторцетифенона, 5,76 г (0,03 моль) пентафторбензальдегида и 10 мл 70%-ной HClO_4 . Реакционную смесь нагревают при перемешивании 10 мин при 100°C. Охлаждают, экстрагируют эфиром (2 раза по 50 мл). Эфирный экстракт промывают водой (150 мл) и сушат над MgSO_4 . После отгонки эфира и испарения промывных продуктов на роторном вакуум-испарителе остаток перекристаллизовывают из водного спирта. Выход перфтор- α,β -дигидрохалкона 4,2 г (36%); т. пл. 54–56°C.

ПЕНТАФТОРФЕНИЛ-1,2-ЭПОКСИЭТАН



$\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_5\text{O}$

Мол. масса 210

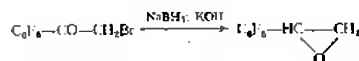
Пентафторфенил-1,2-эпоксиэтан — бесцветная жидкость. Растворим в большинстве органических растворителей. Т. кип. 70–72°C при 15 мм рт. ст. [316].

Методы получения

Пентафторфенил-1,2-эпоксиэтан получают взаимодействием 2,3,4,5,6-пентафтор- α -бромцетифенона с борнтридидом натрия в щелочной среде (выход 75%) [316].

Предлагаемый метод основан на данных работы [316].

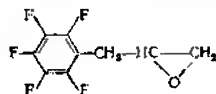
Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 350 мл, снабженную мешалкой, термометром и каплевой воронкой с противодавлением и хлоркальциевой трубкой, загружают 35 г (0,12 моль) 2,3,4,5,6-пентафтор- α -бромцетифенона [16, с. 162] в 100 мл диоксана. При перемешивании в течение 1 ч добавляют раствор 4,8 г (0,13 моль) NaBH_4 в 50 мл воды и 6 мл 2 н. водного раствора KOH . Реакционную смесь выдерживают при 20°C в течение 2 ч, подкисляют

120 мл 2 н. H_2SO_4 и заливают в 500 мл воды. Экстрагируют диизопропиловым эфиром (3 раза по 150 мл). Затем к эфирному экстракту прибавляют 150 мл 2 н. водного раствора KCN и переносят смесь в двухгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой и термометром. При перемешивании нагревают реакционную смесь в течение 15 мин при 60°C , затем еще 1 ч при 70°C , охлаждают и экстрагируют эфиром (2 раза по 70 мл). Эфирный экстракт сушат над MgSO_4 . После отгонки растворителей на кипящей водяной бане остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. $95-97^\circ\text{C}$ при 17 мм рт. ст. Далее проводят вторичную перегонку в вакууме, собирая фракцию с т. кип. $70-72^\circ\text{C}$ при 15 мм рт. ст. Выход пентафторфенил-2,3-эпоксипропана 20-21 г (79-82%).

1-ПЕНТАФТОРФЕНИЛ-2,3-ЭПОКСИПРОПАН



$\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_5\text{O}$

Мол. масса 224

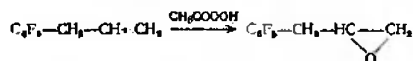
1-Пентафторфенил-2,3-эпоксипропан — бесцветная жидкость. Растворим в обычных органических растворителях, ограниченно растворим в воде. Т. кип. $54-56^\circ\text{C}$ при 3-4 мм рт. ст. [317]. d_4^{25} 1,4378 [317].

Методы получения

1-Пентафторфенил-2,3-эпоксипропан получают окислением 3-пентафторфенилпропена-1 надуксусной кислотой (выход 68%) [317].

Предлагаемый метод основан на данных работы [317].

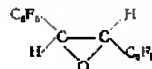
Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником, мешалкой и каплевой воронкой, помещают 75 г (0,243 моль) 3-пентафторфенилпропена-1 и 300 мл хлористого метилена. При интенсивном перемешивании и охлаждении (ледяная баня) в течение 1 ч добавляют раствор, предварительно приготовленный из 80 мл 40%-ного раствора надуксусной кислоты в уксусной кислоте и 8 г ацетата натрия. Смесь выдерживают при 25°C в течение 30 ч и выливают в 1 л холодной воды. Органический слой отделяют, промывают 10%-ным раствором Na_2CO_3 (2 раза по 200 мл), затем водой (250 мл) и сушат над MgSO_4 . Хлористый ме-

тилен отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют под вакуумом, собирая фракцию с т. кип. $54-56^\circ\text{C}$ при 3 мм рт. ст. Выход 1-пентафторфенил-2,3-эпоксипропана 69 г (85%); d_4^{25} 1,4375.

транс-ДЕКАФТОР- α,α' -ЭПОКСИДИБЕНЗИЛ (ОКИСЬ транс-ДЕКАФТОРСТИЛЬБЕНА)



$\text{C}_{16}\text{H}_2\text{F}_{10}\text{O}$

Мол. масса 376

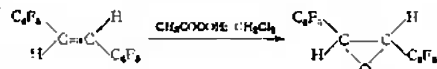
транс-Декафтор- α,α' -эпоксидибензил — белое кристаллическое вещество. Ограниченно растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 166°C [308].

Методы получения

транс-Декафтор- α,α' -эпоксидибензил получают окислением транс-декафторстильбена надуксусной кислотой (выход 96%) [308], в смеси с цис-изомером — при взаимодействии пентафторбензальдегида с гексаметафосфотриамидом (гексаметиолом) [308].

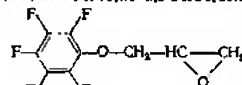
Предлагаемый метод основан на данных работы [308].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и каплевой воронкой, загружают 100 мл ледяной уксусной кислоты и при перемешивании добавляют 20 мл 50%-ной перекиси водорода. Затем добавляют 10,8 г (0,03 моль) транс-декафторстильбена в 50 мл хлористого метилена. Смесь выдерживают при слабом кипении 3 ч, выливают в 0,5 л воды, органический слой отделяют, промывают 100 мл воды и сушат над MgSO_4 . После отгонки хлористого метилена на роторном вакуум-аппарате остаток перекристаллизуют из скинги. Выход транс-декафтор- α,α' -эпоксидибензила 11 г (96%); т. пл. 166°C .

1-ПЕНТАФТОРФЕНОКСИ-2,3-ЭПОКСИПРОПАН



$\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_5\text{O}_2$

Мол. масса 240

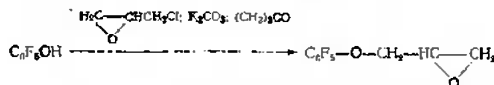
1-Пентафторфенокси-2,3-эпоксипропан — бесцветная жидкость с приятным эфирным запахом. Растворим в обычных органических растворителях, плохо растворим в воде. Т. кип. 82—83°C при 5 мм рт. ст. [318], 52—53°C при 0,08 мм рт. ст. [319]; n_D^{20} 1,4386 [318].

Методы получения

1-Пентафторфенокси-2,3-эпоксипропан получают при реакции пентафторфенола с эпихлоргидрином в водных растворах щелочей [318, 319] (выход 70%) [318].

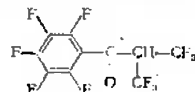
Предлагаемый метод является видоизменением способа [318].

Описание синтеза



В двухгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и мешалкой, загружают 100 г K_2CO_3 и 0,5 л абсолютного ацетона. При перемешивании в течение 0,5 ч добавляют из капельной воронки, установленной вместо холодильника, 100 г (0,543 моль) пентафторфенола, следя за тем, чтобы температура смеси не поднималась выше 50°C. Затем добавляют 60 г (0,65 моль) свежеперегнанного эпихлоргидрина, заменяют капельную воронку обратным холодильником и нагревают смесь при кипении в течение 16 ч при постоянном перемешивании. Затем смесь охлаждают, фильтруют на поролке Бюхнера, промывают осадок на поролке 100 мл ацетона. Из фильтрата отгоняют ацетон при 60°C и 20 мм рт. ст. Остаток растворяют в 500 мл эфира. Эфирный раствор промывают 300 мл 4 н раствора Na_2CO_3 , затем водой (250 мл) и сушат над $MgSO_4$. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 71—72°C при 3—4 мм рт. ст. Выход 1-пентафторфенокси-2,3-эпоксипропана 110 г (85%); n_D^{20} 1,4384.

ПЕРФТОР(α-МЕТИЛ-α-ГИДРОПРОПИОФЕНОН)



$C_{10}H_7F_9O$

Мол. масса 346

Перфтор(α-метил-α-гидропропиофенон) — бесцветная жидкость со специфическим запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 70—71°C при 13 мм рт. ст. [320]; n_D^{20} 1,3874 [320].

Методы получения

Перфтор(α-метил-α-гидропропиофенон) получают взаимодействием хлорангидрида перфтор-α-гидропропионовой кислоты с пентафторбензолом в присутствии SbF_5 (выход 70%) [320].

Описание синтеза



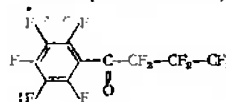
В трехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой, термометром и хлоркальциевой трубкой с противодавлением и хлоркальциевой трубкой, загружают 200 г свежеперегнанной SbF_5 (примечание 1) и при перемешивании добавляют 16,8 г (0,1 моль) пентафторбензола. Затем при 20°C добавляют в течение 15 мин 21,5 г (0,1 моль) хлорангидрида перфтор-α-гидропропионовой кислоты. Смесь нагревают при 50—60°C в течение 2 ч и выливают на 1,5 кг льда. Экстрагируют хлористым метиленом (2 раза по 150 мл), промывают 150 мл воды (примечание 2) и сушат над $MgSO_4$. После отгонки хлористого метилена на водяной бане остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 70—71°C при 13 мм рт. ст. Выход перфтор(α-метил-α-гидропропиофенона) 24—25 г (60—73%); n_D^{20} 1,3874.

Примечания

1. Пентафтористый сурьм — чрезвычайно гигроскопичен; при использовании свежеперегнанной SbF_5 может наблюдаться протекание пентафторбензола и усиление выхода целевого продукта.

2. Промывка водой обязательна для удаления не вступившей в реакцию перфтор-α-гидропропионовой кислоты.

ПЕРФТОР(БУТИРОФЕНОН)



$C_{12}H_9F_9O$

Мол. масса 384

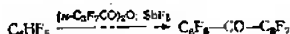
Перфтор(бутирофенон) — бесцветная жидкость с резким запахом. Растворим в большинстве органических растворителей, ограниченно растворим в воде. Т. кип. 62—64°C при 19 мм рт. ст. [321—322], 158—160°C [320]; n_D^{20} 1,3657 [320].

Методы получения

Перфтор(бутирофенон) получают взаимодействием пентафторфенола с магнибромидом перфтормасляной кислоты (выход 66%) [321] или окислением (пентафтор-н-пропил)пентафторфе-

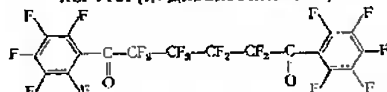
нилкарибинола хромовым ангидридом в уксусной кислоте (выход 76—92%) [321—323]; реакции пентафторбензола с хлор- или фторангидридом перфтормасляной кислоты (выход 43—58%) или с ангидридом перфтормасляной кислоты (выход 81%) в присутствии SbF_5 [320].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой, термометром и каплевой воронкой с противодавлением и хлоркальциевой трубкой, помещают 68,5 г (0,167 моль) ангидрида перфтормасляной кислоты и 250 г SbF_5 . При 20°C прибавляют при интенсивном перемешивании 28 г (0,167 моль) пентафторбензола в течение 0,5 ч. Реакционную смесь нагревают при 50—60°C в течение 2 ч, выливают на 1,5 кг льда, экстрагируют хлористым метиленом. Экстракт промывают 250 мл воды и сушат над MgSO_4 . После отгонки хлористого метилена на водяной бане остаток перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 158—160°C. Выход перфтор(бутадиенона) 46—49 г (76—81%); n_D^{20} 1,3557.

Перфтор(1,4-дибензоилбутан)



$\text{C}_{18}\text{F}_{18}\text{O}_4$

Мол. масса 590

Перфтор(1,4-дибензоилбутан) — белый кристаллический продукт. Растворим в обычных органических растворителях, плохо растворим в воде. Т. пл. 34,5°C [324]; т. кип. 110°C при 0,2 мм рт. ст. [324], 154—155°C при 4 мм рт. ст. [320].

Методы получения

Перфтор(1,4-дибензоилбутан) получают взаимодействием дихлорагидрида перфторадипиновой кислоты с пентафторбензилмагнийбромидом в присутствии CuCl (выход 79%) [324] и алкилированием пентафторбензола дифторангидридом перфторадипиновой кислоты в присутствии SbF_5 [320].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой, термометром и каплевой воронкой с противодавлением и хлоркальциевой трубкой, загружают 30,9 г (0,103 моль) дифторангидрида

да перфторадипиновой кислоты и 150 мл свежепересланной SbF_5 . При 20°C в течение 0,5 ч прибавляют 35,3 г (0,21 моль) пентафторбензола. Реакционную смесь при перемешивании нагревают при 70°C в течение 2 ч, охлаждают и выливают на 1,5 кг льда. Экстрагируют хлористым метиленом (3 раза по 150 мл). Экстракт промывают 250 мл воды и сушат над MgSO_4 . После отгонки хлористого метилена на водяной бане остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 154—155°C при 3—4 мм рт. ст. Выход перфтор(1,4-дибензоилбутана) 42—44 г (68—71%). Повторная перегонка дает продукт с т. пл. 34—35°C.

2,2',3,3',5,5',6,6'-Октафторбензофенон



$\text{C}_{12}\text{H}_2\text{F}_{10}\text{O}$

Мол. масса 326

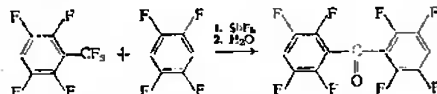
2,2',3,3',5,5',6,6'-Октафторбензофенон — белый кристаллический продукт. Растворим в эфире, бензоле и хлороформе. Т. пл. 71—73°C [288].

Методы получения

2,2',3,3',5,5',6,6'-Октафторбензофенон получают взаимодействием 2,3,5,6-тетрафторбензотрифторида с 1,2,4,5-тетрафторбензолом в присутствии SbF_5 с последующим действием воды (выход 82%) [288].

Предлагаемый метод основан на данных работы [288].

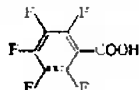
Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром и каплевой воронкой с противодавлением и хлоркальциевой трубкой, помещают 50 г SbF_5 . При 20°C и перемешивании добавляют 21,8 г (0,1 моль) 2,3,5,6-тетрафторбензотрифторида. Смесь выдерживают 0,5 ч и добавляют 15 г (0,1 моль) 1,2,4,5-тетрафторбензола. Через 1 ч реакционную смесь выливают на 0,5 кг льда, выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 250 мл воды, затем 200 мл 6%-ного раствора Na_2CO_3 и опять моют до нейтральной реакции по лакмусу. Осадок

высушивают сначала на воздухе, затем в вакуум-экзикаторе над P_2O_5 . Выход 2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбензофенона 26—27 г (80—83%); т. пл. 71—73°C.

ПЕНТАФТОРБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА



$C_6F_5O_2$

Мол. масса 212

Пентафторбензойная кислота — белое кристаллическое вещество. Подробнее о ее свойствах см. [16, с. 168].

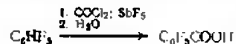
Методы получения

Пентафторбензойную кислоту получают взаимодействием пентафторбензола с фосгеном в присутствии SbF_5 с последующим действием воды (выход 60%) [320]; гидролизом октафтортолуола и SbF_5 (выход 66%) [288]. Другие методы получения см. [16, с. 168].

Предлагаемый метод основан на данных работ [288, 320].

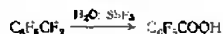
Описание синтеза

I. Взаимодействие пентафторбензола с фосгеном в SbF_5



В автоклав из нержавеющей стали емкостью 50 мл, снабженный пентилем и пилзой для термометра, загружают 10 г (0,06 моль) пентафторбензола и 50 г SbF_5 . Автоклав охлаждают до —20——30°C и добавляют 6,4 г (0,065 моль) фосгена. Смесь выдерживают при 20°C в течение 40 ч. Доводят давление в автоклаве до атмосферного и выпаривают его содержимое на 0,3 кг льда. Экстрагируют эфиром (4 раза по 150 мл). Эфирный экстракт сушат над $MgSO_4$. После отгонки эфира на роторном вакуум-испарителе остаток перекристаллизуют из смеси (1:1) толуола и петролейного эфира (с т. кип. 70—100°C) (1:1). Выход пентафторбензойной кислоты 7,6 г (60%); т. пл. 104—105°C.

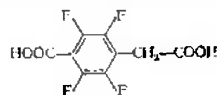
II. Гидролиз октафтортолуола в SbF_5



В двухгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой и капельной воронкой, загружают 200 г SbF_5 . При умеренном перемешивании и охлаждении колбы ледяной водой добавляют по кап-

лям в течение 0,5 ч 47,2 г (0,2 моль) октафтортолуола. Смесь выдерживают при 20°C 0,5 ч и выпаривают на 1 кг льда. Экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат над $MgSO_4$. После отгонки эфира на роторном вакуум-испарителе остаток перекристаллизуют из смеси (1:1) толуола и петролейного эфира (с т. кип. 70—100°C). Выход пентафторбензойной кислоты 30—33 г (71—78%); т. пл. 104—105°C.

2,3,5,6-ТЕТРАФТОРГОМОТЕРЕФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА



$C_6H_2F_4O_4$

Мол. масса 252

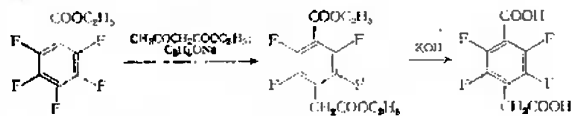
2,3,5,6-Тетрафторгомотерефталевая кислота — белое кристаллическое вещество. Ограниченно растворима в обычных органических растворителях, хорошо растворима в разбавленных растворах щелочей. Т. пл. 220—221°C [325].

Методы получения

2,3,5,6-Тетрафторгомотерефталевая кислота может быть получена омылением водным раствором KOH диэтилового эфира 2,3,5,6-тетрафторгомотерефталесной кислоты, образующегося при реакции этилового эфира пентафторбензойной кислоты с натрийдиэтоксисилильным эфиром [325].

Предлагаемый метод основан на данных работы [325].

Описание синтеза

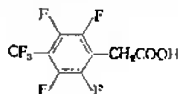


Диэтиловый эфир 2,3,5,6-тетрафторгомотерефталесной кислоты. В двухгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой с противодавлением и хлоркальциевой трубкой, загружают 37 мл абсолютного спирта и порциями добавляет 2,9 г (0,126 моль) натрия. По окончании реакции прибавляют 16,7 г (0,126 моль) ацетоксисилильного эфира. Через 0,5 ч обратный холодильник заменяют насадкой Вюрца и отгоняют спирт при слабом нагнетании в вакууме водоструйного насоса, последние следы спирта отгоняют в вакууме масляного насоса, под-

нимая температуру бани до 100 °С. К охлажденному осадку добавляют 30 г (0,125 моль) этилового эфира пентафторбензойной кислоты. Заменяют насадку бюрша обратным холодильником и нагревают реакционную смесь 3 ч при 140—145 °С, затем в течение 0,5 ч температуру бани поднимают до 180 °С. Реакционную смесь охлаждают, прибавляют 15 мл воды и подкисляют прибавлением охлажденного раствора 4 мл концентрированной H₂SO₄ в 15 мл воды. Эфирный слой отделяют, из водного раствора экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки объединяют, промывают 10 мл 3%-ного водного раствора Na₂CO₃, 10 мл воды и сушат над MgSO₄. После отгонки эфира на водяной бане остаток перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 141—145 °С при 3 мм рт. ст. Выход этилового эфира 2,3,5,6-тетрафторгомоторефилеиновой кислоты 21,4 г (33,7%); *n*_D²⁰ 1,4590.

2,3,5,6-Тетрафторгомоторефилеиновая кислота. В круглодонную колбу емкостью 1 л с обратным холодильником помещают 21 г (0,068 моль) этилового эфира 2,3,5,6-тетрафторгомоторефилеиновой кислоты и 30 г (0,536 моль) KOH в 800 мл воды и кипятят 4 ч. Реакционную смесь подкисляют концентрированной HCl до pH ~ 2 и многократно экстрагируют эфиром (по 100 мл). Эфирный экстракт сушат над MgSO₄. После отгонки эфира на роторном вакуум-испарителе остаток перекристаллизуют из воды. Выход 2,3,5,6-тетрафторгомоторефилеиновой кислоты 13,3 г (77%); т. пл. 220—221 °С.

(2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-4-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛ)УКСУСНАЯ КИСЛОТА



Мол. масса 276

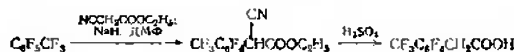
(2,3,5,6-Тетрафтор-4-трифторметилфенил)уксусная кислота — белое кристаллическое вещество. Растворима в обычных органических растворителях и в разбавленных растворах щелочей. Т. пл. 77—80 °С [326].

Методы получения

(2,3,5,6-Тетрафтор-4-трифторметилфенил)уксусную кислоту получают гидролизом этилового эфира (2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенил)диануксусной кислоты, получаемого при взаимодействии октафтортолуола с этиловым эфиром циануксусной кислоты в присутствии гидроксида натрия (выход 85%) [326], и гидролизом этилового эфира (2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенил)уксусной кислоты (выход 71%) [327].

Предлагаемый метод основан на данных работы [326].

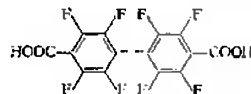
Описание синтеза



Этиловый эфир (2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенил)диануксусной кислоты. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и каплевой воронкой с обратным давлением и хлоркальциевой трубкой, загружают 5,0 г (0,21 моль) NaH и 75 мл диметилаформамида. При интенсивном перемешивании добавляют по каплям 22,6 г (0,2 моль) этилового эфира циануксусной кислоты с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 20 °С. После окончания введения водорода при этих же условиях добавляют 23,6 г (0,1 моль) октафтортолуола. Раствор выдерживают 30 мин, выливают в 300 мл ледяной воды и экстрагируют эфиром (3 раза по 100 мл). Экстракт сушат над MgSO₄ и отгоняют эфир на водяной бане. К остатку добавляют 30 мл концентрированной HCl и экстрагируют эфиром (3 раза по 50 мл); сушат над MgSO₄. Перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 107—113 °С при 1—2 мм рт. ст. Выход этилового эфира (2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенил)диануксусной кислоты 28 г (85%); т. пл. 48—51 °С.

(2,3,5,6-Тетрафтор-4-трифторметилфенил)уксусная кислота. В круглодонную колбу емкостью 250 мл с обратным холодильником загружают 28 г (0,085 моль) этилового эфира (2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенил)диануксусной кислоты, 50 мл уксусной кислоты, 80 мл H₂SO₄ (d 1,82), 50 мл воды и кипятят в течение 5 ч. Реакционную смесь выливают в 500 мл ледяной воды и охлаждают до 5 °С. Через 2 ч выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат и перекристаллизуют из *n*-гексана. Выход (2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенил)уксусной кислоты 20 г (85%); т. пл. 77—80 °С.

ОКТАФТОРДИФЕНИЛ-4,4'-ДИКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА



Мол. масса 386

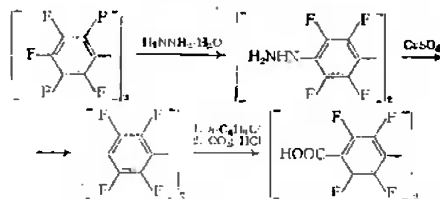
Октафтордифенил-4,4'-дикарбоновая кислота — белое кристаллическое вещество. Ограниченно растворима в большинстве органических растворителей. Т. пл. 318—320 °С [328], 319 °С [329], 317—319 °С [330].

Методы получения

Октафтордифенил-4,4'-карбоновую кислоту получают взаимодействием 1,4'-дигидразиноктафтордифенила с диоксидом углерода (выход 96,7%) [328—331].

Предлагаемый метод основан на данных работ [329—330].

Описание синтеза



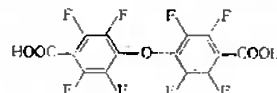
Октафтор-4,4'-дигидразинодифенил. В круглодонную колбу емкостью 1 л с обратным холодильником загружают 100 г (0,3 моль) декафтордифенила, 45 г (1,4 моль) 100%-ного гидразингидрата и 750 мл спирта. Смесь кипятят 16 ч, охлаждают, выливают в 2,5 л воды. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат и перекристаллизовывают из спирта. Выход октафтор-4,4'-дигидразинодифенила 85—86 г (79—82%), т. пл. 208—209°C.

2,2',3,3',5,5',6,6'-Октафтордифенил. В колбу емкостью 1 л с обратным холодильником загружают 85 г (0,247 моль) октафтор-4,4'-дигидразинодифенила, 250 г мелкого кварца и 400 мл воды. Нагревают до кипения и выдерживают 2 ч. Наблюдается интенсивное выделение газа и исчезновение жидкости. Затем нагревают на водяной бане при 160°C в течение 4 ч и перегоняют с термостатом водяным паром. Осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из петролейного эфира (с т. кип. 70—110°C). Выход 2,2',3,3',5,5',6,6'-октафтордифенила 39—42 г (55—59%), т. пл. 82—83,5°C.

Октафтордифенил-4,4'-дикарбоновая кислота. В четырехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, термометром, барботером и канальной воронкой с обратным холодильником трифторидом, загружают 150 мл абсолютного гексана и 1,4 г (0,2 моль) металлизированного металлического калия. В токе азота (подается при перегонявании добавкой при 20°C 27,1 г (0,2 моль) н-бутылита) через 0,5 ч прибавляют 250 мл абсолютного тетрагидрофурана и охлаждают до -70°C. По каплям в течение 20 мин добавляют раствор 28,9 г (0,1 моль) 2,2',3,3',5,5',6,6'-октафтордифенила в 55 мл абсолютного тетрагидрофурана. Через 0,5 ч выдержки при этой температуре пропускают ток диоксида углерода

да в течение 0,5 ч. Затем температуру медленно (примерно за 0,5 ч) повышают до 20°C при непрерывном пропускании CO₂. К смеси добавляют 250 мл 6 н. HCl, органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Экстракты объединяют, сушат над MgSO₄. После отгонки растворителя на ротационном вакуум-испарителе остаток перекристаллизовывают из петролейного эфира (с т. кип. 70—100°C). Выход октафтордифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты 37—38 г (90—98%); т. пл. 318—319°C.

4-(2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-4-КАРБОКСИФЕНОКСИ)- 2,3,5,6-ТЕТРАФТОРБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА [4,4'-ОКСИДИ(ТЕТРАФТОРБЕНЗОЙНАЯ) КИСЛОТА]



C₁₂H₂F₁₀O₄

Мол. масса 402

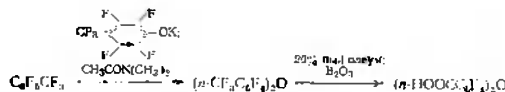
4,4'-Оксид(тетрафторбензойной) кислоты — белое кристаллическое вещество. Ограниченно растворима в обычных органических растворителях. Т. пл. 270—272°C [332], 254—256°C [333].

Методы получения

4,4'-Оксид(тетрафторбензойной) кислоты получают карбоксилированием с последующим гидролизом бис(4-нитрофторфенилового) эфира, полученного при взаимодействии *n*-бутилита с бис(тетрафтор-4-бромфенилом) эфиром (выход 81%) [332]; гидролизом бис(тетрафтор-4-трифторметилфенилового эфира 20%-ным олеумом (выход 94%) [333].

Предлагаемый метод основан на данных работы [333].

Описание синтеза



Бис(тетрафтор-4-трифторметилфениловый) эфир. В стальной вращающийся автоклав емкостью 200 мл, снабженныйagitацией и гильзой для термометра, загружают 13,6 г (0,05 моль) октафтор-*n*-крезолята калия (примечание 1), 118 г (0,5 моль) октафтортолуола и 22 мл диметилacetамид (примечание 2). Смесь нагревают 5 ч при 190°C. Охлаждают, доводят давление до атмосферного и переносят в колбу емкостью 100 мл. Отгоняют октафтортолуол и

растворитель на масляной бане, постепенно нагреваемой до 200°C. Остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 140—170°C при 50 мм рт. ст. Получают 18,4 г сырого продукта, содержащего, по данным ЛЖХ, 63,5% бис(тетрафтор-4-трифторметилфенилового) эфира. Смесь вторично перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 157—158°C при 50 мм рт. ст. Выход бис(тетрафтор-4-трифторметилфенилового) эфира 13,5—16 г (69—71%); т. пл. 40—42°C.

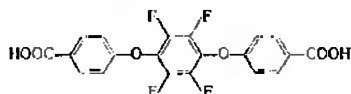
4,4'-Оксид(тетрафторбензойная) кислота. В трехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружают 13 г (0,0335 моль) бис(тетрафтор-4-трифторметилфенилового) эфира, 17 г 20%-ного раствора и 0,18 г V_2O_5 . При энергичном перемешивании смесь нагревают на масляной бане при 140°C в течение 6 ч. Охлаждают и осторожно выливают в 120 мл ледяной воды. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат. Получают 13,2 г сырого продукта. Его на фильтре промывают 50 мл горячего бензола, переносят в колбу емкостью 100 мл, добавляют 50 мл спирта, 10 г активированного угля и выдерживают 3 ч при 20°C. Раствор фильтруют от угля и растворитель отгоняют на роторном вакуум-испарителе. Выход 4,4'-оксид(тетрафторбензойной) кислоты 12,6 г (91%); т. пл. 254—256°C.

Примечания

1. Тетрафтор-*п*-крезолит калия получают следующим образом: в двухгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную обратным холодильником с каплевой воронкой, загружают 3 г KOH в 50 мл воды и 75 мл бензола, затем добавляют 1 г тетрафтор-*п*-крезола. На реакционную смесь отгоняют воду в виде азеотропной смеси с бензолом. Затем отгоняют бензол и остаток сушат в вакууме. Перед использованием твердые остатки промывают.

2. Можно использовать диметилформамид или другой высококипящий апротонный растворитель; смесь нагревают при температуре кипения в течение 20—30 ч.

БИС(4-КАРБОКСИФЕНОКСИ)ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛ



$\text{C}_{20}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_6$

Мол. масса 432

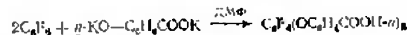
Бис(4-карбоксифенокси)тетрафторбензол — белое кристаллическое вещество. Ограниченно растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 368—370°C [334, 335].

Методы получения

Бис(4-карбоксифенокси)тетрафторбензол получают из азеотропной смеси тетрафторбензола с каплевой солью *п*-оксисбензойной кислоты и диметилформамида (выход 67%) [334] или окислением бис(4-трифторметилфенокси)тетрафторбензола $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{F}_6$ (выход 82,6%) [331, 335].

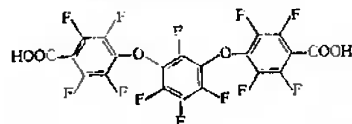
Предлагаемый метод основан на данных работ [334, 335].

Описание синтеза



В двухгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружают 15,4 г (0,043 моль) гексафторбензола, 35,5 г (0,166 моль) калиевой соли *п*-оксисбензойной кислоты и 180 мл сухого диметилформамида. Реакционную смесь кипятят 2 ч, выливают в 600 мл воды, подкисляют концентрированной HCl до pH ~3 и охлаждают до 5°C. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 150 мл ледяной воды и сушат. Выход бис(4-карбоксифенокси)-тетрафторбензола 23—24 г (68—71%); т. пл. 368—370°C.

1,3-БИС(2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-4-КАРБОКСИФЕНОКСИ)-2,4,5,6-ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛ



$\text{C}_{20}\text{H}_2\text{F}_{10}\text{O}_6$

Мол. масса 547

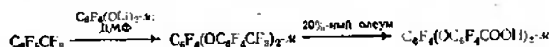
1,3-Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-карбоксифенокси)-2,4,5,6-тетрафторбензол — белое кристаллическое вещество. Ограниченно растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 257—259°C [336].

Методы получения

1,3-Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-карбоксифенокси)-2,4,5,6-тетрафторбензол получают гидролизом 1,3-бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенокси)-2,4,5,6-тетрафторбензола, образующегося при реакции гексафтортолуола с дилитиевой солью тетрафторэсорицина [336].

Предлагаемый метод основан на данных работы [336].

Описание синтеза



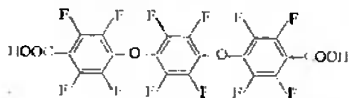
Дилитиевая соль тетрафторэсорицина. В двухгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой и каплевой воронкой с противодавлением и хлоркальциевой трубкой, загружают 17,5 г (0,096 моль) тетрафторэсорицина и 250 мл абсолютного эфира. Продуваят аргоном и охлаждают до -10°C. При перегонивании добавляют 200 мл 0,96 М раствора *п*-бутиллития в гексане с таким

скоро, чтобы температура не поднималась выше 0°C. Через 30 мин отгоняют растворители досуха в вакууме при 20 мм рт. ст. Динатриевую соль тетрафторгидрохинона (т. пл. >400°C) хранят в вакуум-эксикаторе: при соприкосновении с воздухом белый осадок быстро темнеет.

1,3-Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенокси) - 2,4,5,6-тетрафторбензол. В трехгорлой колбе емкостью 0,5 л, снабженной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и газопроводящей системой, в токе аргона нагревают при 120°C в течение 10 ч смесь 14,8 г (0,02 моль) динатриевой соли тетрафторгидрохинона и 47,3 г (0,2 моль) октафтороцизола в 250 мл диметилформамида. Затем три капли смеси выдерживают еще 10 ч и выливают в 1 л воды. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизуют из метанола. Выход 1,3-бис(2,3,5,6-тетрафтор-1-трифторметилфенокси)-2,4,5,6-тетрафторбензола 22,6 г (45%); т. пл. 67–68°C.

1,3-Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-карбоксифенокси) - 2,4,5,6-тетрафторбензол. В двухгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружают 12,4 г (0,02 моль) 1,3-бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенокси)-2,4,5,6-тетрафторбензола, 60 мл 20%-ного раствора в 6,2 г P_2O_5 . При перемешивании нагревают на масляной бане при 140°C в течение 10 ч. Охлаждают, выливают в холодную воду, осадок сушат и перекристаллизуют из метанола. Выход 1,3-бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-карбоксифенокси)-2,4,5,6-тетрафторбензола 10,4–10,6 г (91–93%); т. пл. 257–259°C.

1,4-БИС(2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-4-КАРБОКСИФЕНОКСИ)- 2,3,5,6-ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛ



$\text{C}_{20}\text{H}_2\text{F}_{16}\text{O}_6$

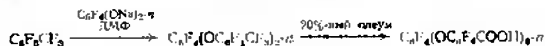
Мол. масс 547

1,4-Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-карбоксифенокси) - 2,3,5,6-тетрафторбензол — белое кристаллическое вещество. Ограниченно растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 272–273°C [336].

Методы получения

1,4-Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-карбоксифенокси) - 2,3,5,6-тетрафторбензол получают гидролизом 1,4-бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенокси)-2,3,5,6-тетрафторбензола, образующегося при действии динатриевой соли тетрафторгидрохинона на пентафторбензолитрил в ацетоне [336].

Описание синтеза*

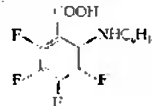


Динатриевая соль тетрафторгидрохинона. В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капиллярной пористой с противодавлением и газопроводящей трубкой, загружают 700 мл метилового спирта и порциями добавляют 9,34 г (0,106 моль) металлического натрия. Затем в токе аргона (или азота) при –10°C по каплям добавляют 37 г (0,203 моль) тетрафторгидрохинона и 100 мл метилового спирта. Спирт отгоняют в вакууме водоструйного насоса, остаток (аморфное нежесткое желтое вещество, быстро чернеющее на воздухе) растирают в атмосфере аргона с 100 мл тетрагидрофурана, сушат в вакуум-эксикаторе. Выход динатриевой соли тетрафторгидрохинона 38,1 г (83%).

1,4-Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенокси) - 2,3,5,6-тетрафторбензол. В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и газопроводящей системой, загружают в токе аргона 22,6 г (0,1 моль) динатриевой соли тетрафторгидрохинона, 47,3 г (0,2 моль) октафтороцизола и 300 мл сухого диметилформамида. Смесь в токе аргона нагревают при 120°C в течение 10 ч, затем при кипении реакционной смеси еще 10 ч и выливают в 1 л воды. Осадок отфильтровывают, сушат, пропускают через колонку с Al_2O_3 (рН ~ 1) в системе экстракцией «фильтрат — бензол (1:1)». Выход 1,4-бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенокси)-2,3,5,6-тетрафторбензола 23,3–24,5 г (38–40%); т. пл. 111–112°C.

1,4-Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-карбоксифенокси) - 2,3,5,6-тетрафторбензол. В двухгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружают 21,5 г (0,035 моль) 1,4-бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенокси)-2,3,5,6-тетрафторбензола, 100 мл 20%-ного раствора в 1 г P_2O_5 . При перемешивании перемешивания смесь нагревают при 140°C в течение 10 ч. Охлаждают, выливают порциями на 1,5 мл льда, выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат. Пропускают через колонку с Al_2O_3 (рН ~ 5) в ацетоне. Выход 1,4-бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-карбоксифенокси)-2,3,5,6-тетрафторбензола 15–16 г (78–84%); т. пл. 272–273°C.

3,4,5,6-ТЕТРАФТОР-2-АНИЛИНОБЕНЗОИНАЯ КИСЛОТА



$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_4$

Мол. масс 285

* Методика предложена Г. Г. Фурманом.

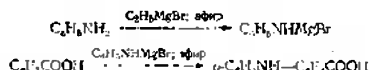
3,4,5,6-Тетрафтор-2-анилинобензойная кислота — белое кристаллическое вещество. Растворима в эфире, скарте, в разбавленных щелочах. Т. пл. 195,5—197°C [337].

Методы получения

3,4,5,6-Тетрафтор-2-анилинобензойную кислоту получают взаи-модствием пентафторбензойной кислоты с реактивом Гриньяра, получаемым из анилина и этилмалонбромидом в эфире (выход 59% [337]).

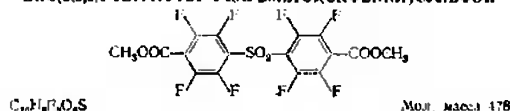
Предлагаемый метод основан на данных работы [337].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, кн-пельной воронкой с противодавлением и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 7,5 г (0,326 моль) анилина в виде стружек, активируют его иодом обычным способом, добав-ляют 300 мл эфира и прибавляют по каплям при энергичном пе-ремешивании 43 г (0,314 моль) этилбромид в 100 мл эфира. За-тем при 20°C постепенно в течение 0,5 ч прибавляют раствор 23 г (0,25 моль) свежеперегнанного анилина в 200 мл эфира. Смесь пе-ремешивают 15 мин и прибавляют 21,2 г (0,1 моль) пентафторбен-зойной кислоты в 200 мл эфира с такой скоростью, чтобы темпе-ратура реакционной смеси не превышала 20°C (примерно в течение 0,5 ч). После окончания прибавления смесь нагревают до кипения и поддерживают 4 ч. Затем охлаждают, выливают на смесь 500 мл и 250 мл 10%-ной HCl и экстрагируют эфиром (3 раза по 200 мл). Эфирный экстракт промывают водой и сушат над MgSO_4 . Эфир отгоняют на роторном вакуум-испарителе, остаток растворя-ют при нагревании в 250 мл 10%-ного водного раствора NH_3 и фильтруют. Фильтрат подкисляют раствором 10%-ной HCl до ней-тральной реакции. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 250 мл воды и сушат на воздухе. Получают 19 г продукта, который перекристаллизуют из водного 50%-но-го скарта. Выход 3,4,5,6-тетрафтор-2-анилинобензойной кислоты 17—18 г (60—63%), т. пл. 195,5—197°C.

БИС(2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-4-КАРБОМЕТОКСИФЕНИЛ)СУЛЬФОН

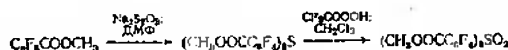


Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-карбометоксифенил)сульфон — белое кри-сталлическое вещество. Ограниченно растворим в обычных орга-нических растворителях, хорошо в эфире, метилхлориде. Т. пл. 184—186°C [338].

Методы получения

Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-карбометоксифенил)сульфон получают окислением бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-карбометоксифенил)сульфида натрифторуксусной кислотой (выход 90%) [338].

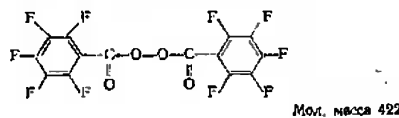
Описание синтеза



Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-карбометоксифенил)сульфид. В трехгор-лую колбу емкостью 350 мл, снабженную мешалкой, обратным хо-лодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, загружают 45,2 г (0,2 моль) метилового эфира пентафторбензойной кислоты, 62 г (0,25 моль) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 200 мл сухого диметилформамила. При перемешивании смесь нагревают при 100°C в течение 20 ч. Выли-вают в 1 л ледяной воды и экстрагируют эфиром (3 раза по 250 мл). Эфирный экстракт сушат над MgSO_4 . После отгонки эфира на роторном вакуум-испарителе остаток перекристаллизо-вывают из водного спирта. Выход сульфида 62—63 г (69—72%); т. пл. 77—79°C.

Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-карбометоксифенил)сульфон. В трехгор-лую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, эффективным об-ратным холодильником и кальцовой воронкой, загружают 200 мл ангидрида трифторуксусной кислоты и 450 мл хлористого метилена. При интенсивном перемешивании по каплям в течение 0,5 ч при-бавляют 100 мл 95%-ной H_2O_2 с такой скоростью, чтобы реакци-онная смесь слабо кипела. Далее по каплям добавляют 31,2 г (0,07 моль) бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-карбометоксифенил)сульфида и 100 мл хлористого метилена. Смесь кипятят 10 ч и выливают в 1 л воды. В делительной воронке этот раствор энергично встряхива-ют, органический слой промывают еще 500 мл воды и сушат над MgSO_4 . После отгонки растворителя на роторном вакуум-испари-теле остаток перекристаллизуют из спирта. Выход сульфона 32 г (95%); т. пл. 184—186°C.

БИС(ПЕНТАФТОРБЕНЗОИЛ)ПЕРОКСИД



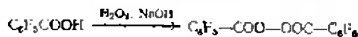
Бис(пентафторбензоил)пероксид — белое кристаллическое вещество. Растворим в обычных органических растворителях, плохо растворим в воде. Т. пл. 76—78°C [339], 72°C [340].

Методы получения

Бис(пентафторбензоил)пероксид получают взаимодействием пентафторбензилхлорида с перекисью водорода в щелочной среде (выход 76%) [339, 340].

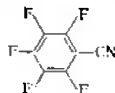
Предлагаемый метод основан на данных работы [339].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой с противодавлением и хлоркальциевой трубкой, загружают 120 мл 15%-ного водного раствора NaOH. Охлаждают до 0°C и медленно, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 0°C, добавляют 90 мл 90%-ной H_2O_2 в течение 0,5 ч. Раствор охлаждают до -10°C и при очень интенсивном перемешивании медленно, примерно в течение 1 ч, добавляют 60 г (0,26 моль) пентафторбензилхлорида (получение см. [16, с. 166]). Перемешивают еще 0,5 ч при -8—-10°C. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 0,5 л ледяной воды, затем 1,5 л воды при 20°C и сушат на воздухе. Получают 44 г продукта, который перекристаллизовывают из петролейного эфира (с т. кип. 40—60°C). Выход бис(пентафторбензоил)пероксида 38—39 г (69—71%); т. пл. 76—78°C.

ПЕНТАФТОРБЕНЗОНИТРИЛ



C_6F_5N

Мол. масса 168

Пентафторбензонитрил — подвижная бесцветная жидкость со специфическим запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 160—161°C [341], 161—162°C [340], 162,5°C [339], 185—190°C [272, 342, 343], 99—105°C при 98 мм рт. ст. [344], 69—71°C при 12 мм рт. ст. [316]; n_D^{20} 1,4429 [339], 1,4400 [340], n_D^{25} 1,4764 [272, 342, 343]; d_4^{20} 1,56 [340].

Методы получения

Пентафторбензонитрил получают взаимодействием пентафторпромпбензила с $CuCN$ в диметилформамиде (выход 70—82%) [339, 340]; 31% [341]); реакцией пентафториодбензола с $CuCN$ в пиридине (выход 93%) [272, 342, 343], взаимодействием пентафторбензонитрила с KF в автоклаве при 300—480°C (выход 70%) [344]; действием P_2O_5 на пентафторбензамид (выход 54%) [316]; пиролизом гексафторбензола над KCN при 570°C (конверсия 5%) [278].

Предлагаемый метод основан на данных работы [316].

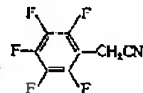
Описание синтеза



Пентафторбензамид. В двухгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и дилатометрической трубкой, загружают 75 г (0,325 моль) пентафторбензилхлорида (см. [16, с. 166]) и 800 мл абсолютного эфира и, охлаждая колбу ледяной водой, пропускают в течение 3 ч газообразный NH_3 . Смесь переносят в пятилитровую воронку емкостью 2 л, промывают 1 л воды, эфирный слой отделяют и сушат над $MgSO_4$. После отгонки эфира на ротационном вакуум-испарителе остаток перекристаллизовывают из бензола. Выход амида 65,2 г (95%); т. пл. 150°C.

Пентафторбензонитрил. В двухгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, загружают 65 г (0,3 моль) пентафторбензида и 85,2 г (0,6 моль) P_2O_5 и нагревают при 200°C в течение 1 ч. Затем обратный холодильник заменяют насадкой Вюрца и перегоняют смесь, собирая фракцию с т. кип. 160—190°C. Повторно перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 161—162°C. Выход пентафторбензонитрила 47—48 г (79—81%); n_D^{20} 1,4430.

ПЕНТАФТОРФЕНИЛАЦЕТОНИТРИЛ



$C_{10}F_7N$

Мол. масса 207

Пентафторфенилацетонитрил — бесцветная жидкость. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 105—107°C при 8 мм рт. ст. [345], 102—106°C при 12 мм рт. ст. [346]; n_D^{20} 1,4412 [346].

Методы получения

Пентафторбензилхлорид получают гидролизом этилового эфира пентафторбензилуксусной кислоты (выход 70%) [345] в присутствии пентафторбензилхлорида с NaCN (выход 60%) [346] (см. также [16, с. 176]).

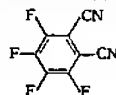
Предлагаемый метод основан на данных работы [345].

Описание синтеза



В четырехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, загружают 140 г (1 моль) безводного K_2CO_3 и 650 мл абсолютного диметилформамида. Смесь при перемешивании нагревают до 152°C и быстро прибавляют, по каплям и перемешивая, 113 г (1 моль) этилцанацетата без дальнейшего нагревания реакционной смеси. Температуру смеси (ярко-оранжевого цвета) поддерживают не ниже 110—120°C. Затем при этой температуре прибавляют по каплям 186 г (1 моль) гексафторбензола. Темно-коричневую смесь перемешивают 3 ч при 110—120°C, охлаждают и выливают в 3 л ледяной воды. Подкисляют 20%-ной H_2SO_4 до тех пор, пока не растворится K_2CO_3 , и выдерживают 2 ч. Затем верхний слой декантируют, органический слой растворяют в 700 мл эфира. Эфирный раствор промывают водой до слабнокислой реакции, затем 5%-ным раствором NaHCO_3 до нейтральной реакции (pH ~5—7) и сушат над MgSO_4 . После отгонки эфира на ротационном вакуум-испарителе остаток (223 г) переносят в колбу емкостью 1 л с обратным холодильником, добавляют 320 мл 50%-ной уксусной кислоты, 20 мл концентрированной H_2SO_4 и кипятят 12 ч. Смесь охлаждают до 20°C, разбавляют водой до 1 л; при этом темный органический слой осаждается на дно колбы. Смесь охлаждают в ледяной бане и переносят в делительную воронку. Органический слой отделяют, растворяют в 800 мл эфира. Эфирный раствор промывают водой до слабокислой реакции (pH ~4—5), затем 5%-ным водным раствором NaHCO_3 до нейтральной реакции и сушат над MgSO_4 . После отгонки эфира на ротационном вакуум-испарителе остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 105—107°C при 8 мм рт. ст. Выход пентафторбензилхлорида 115—120 г (70—73%); n_D^{20} 1,4412.

ТЕТРАФТОРФТАЛОДИНИТРИЛ



Мол. масса 200

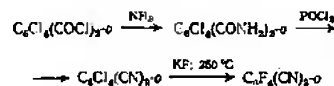
Тетрафторфталодинитрил — белое кристаллическое вещество. Растворим в обычных органических растворителях, плохо растворим в воде. Т. пл. 86—88°C [347], 88—89°C [339], 83—84°C [344].

Методы получения

Тетрафторфталодинитрил получают действием KF на тетрафторфталонитрил в автоклаве (выход 68,7%) [347] или в диметилсульфоксиде (выход 70%) [348]; взаимодействием 3,4,5,6-тетрафтор-1,2-дибромбензола с CuCN в диметилформамиде (выход 62,5% [339], 31% [341]).

Предлагаемый метод основан на данных работы [347].

Описание синтеза

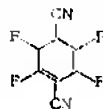


Диамид тетрафторфталевой кислоты. В двухгорлую колбу емкостью 2 л, снабженную широким барботером с обратным холодильником, загружают 200 г (0,587 моль) дихлорангидрида тетрафторфталевой кислоты и 1,5 л диоксиана. При охлаждении колбы ледяной водой пропускают и течение 2 ч газообразный NH_3 . Смесь выливают в 3 л воды, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат. Выход диамида 160 г (90%); т. пл. >300°C.

Тетрафторфталодинитрил. В двухгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружают 160 г (0,53 моль) диамида тетрафторфталевой кислоты, 320 мл свежеперегнанной POCl_3 и 600 мл сухого пиридина. При перемешивании смесь нагревают 2 ч при 80°C, охлаждают и выливают в 2 л ледяной воды. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат на воздухе, затем в сушильном шкафу при 150—200°C. Выход тетрафторфталодинитрила 120 г (85%); т. пл. 297—298°C (по данным [347], т. пл. 298°C).

Тетрафторфталодинитрил. В стальной вращающийся автоклав емкостью 1 л, снабженный вентилем и гильзой для термометра, загружают 120 г (0,45 моль) тетрафторфталодинитрила и 461 г (8 моль) безводного свежеперегнанного KF и нагревают 5 ч при 250°C. Охлаждают, доводят давление до атмосферного и переносят реакционную смесь в колбу емкостью 1 л. Остаток со стенок автоклава снимают 350 мл воды. Перегоняют с перегретым паром, осадок отфильтровывают, сушат. Выход тетрафторфталодинитрила 63 г (70%); т. пл. 86—88°C.

ТЕТРАФТОРТЕФТАЛОДИНИТРИЛ



$C_6F_4N_2$

Мол. масса 200

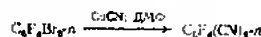
Тетрафтортерфталодинитрил — белое кристаллическое вещество. Ограниченно растворим в обычных органических растворителях, плохо растворим в воде. Т. пл. 196—198°C [339, 347], 195—196°C [349], 197—198°C [344].

Методы получения

Тетрафтортерфталодинитрил получают взаимодействием тетрафтортерфталодинитрила с KF в циклопентане (выход 72—75%) [347, 349]; реакцией 2,3,5,6-тетрафтор-1,4-дигалогенизола с $CuCN$ в диметилаформамиде (выход 61,5% [339], 29,3% [344]).

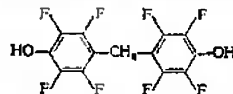
Предлагаемый метод основан на данных работы [339].

Описание синтеза



В двухгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружают 308 г (1 моль) 2,3,5,6-тетрафтор-1,4-дигалогенизола, 225 г (2,5 моль) безводной свежеприготовленной $CuCN$ и 200 мл абсолютного диметилаформамида. Реакционную смесь при перемешивании нагревают 3 ч при 160°C. Охлаждают, выливают в 1 л воды, добавляют 600 мл 20%-ного водного раствора $FeCl_3$ и экстрагируют эфиром (5 раз по 250 мл). Эфирный экстракт сушат над $MgSO_4$. После отгонки эфира на роторном вакуум-испарителе остаток сушат в сушильном шкафу при 130—150°C. Выход тетрафтортерфталодинитрила 120—125 г (60—62,5%); т. пл. 196—198°C.

БИС(2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-4-ОКСИФЕНИЛ)МЕТАН



$C_{12}H_2F_8O_2$

Мол. масса 344

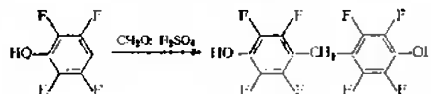
Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-оксифенил)метан — белое кристаллическое вещество. Растворим в обычных органических растворителях и разбавленных растворах щелочей. Т. пл. 174—176°C [350].

Методы получения

Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-оксифенил)метан получают действием эквивалентного количества формальдегида на 2,3,5,6-тетрафторфенол в среде концентрированных минеральных кислот (выход 73—90%) [350].

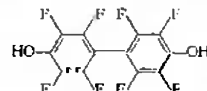
Предлагаемый метод основан на данных работы [350].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, каплейной воронкой с противодавлением и хлоркальциевой трубкой и термометром, загружают 20 г (0,667 моль) параформа в 120 мл концентрированной H_2SO_4 (d 1,84). Смесь охлаждают до 0—5°C и при перемешивании порциями в течение 1 ч прибавляют 100 г (0,603 моль) 2,3,5,6-тетрафторфенола в 160 мл концентрированной H_2SO_4 (d 1,84). Реакционную смесь при перемешивании выдерживают 2 ч при 5—10°C и затем 12 ч при 20°C. Выливают в 700 мл воды, вылиший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат. Получают светло-коричневый продукт, который растворяют в 1 л бензола, добавляют 50 г активированного угля и кипятят с обратным холодильником в течение 0,5 ч. Раствор фильтруют, осадок на фильтре промывают горячим бензолом (100 мл), объединенный бензольный раствор упаривают на роторном вакуум-испарителе. Выделяют 98 г продукта, который перекристаллизовывают из бензола. Выход бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-оксифенил)метана 90—92 г (88—90%); т. пл. 174—176°C.

ОКТАФТОР-4,4'-ДИОКСИБИФЕНИЛ



$C_{12}H_2F_8O_2$

Мол. масса 330

Октафтор-4,4'-диоксифенил — белое кристаллическое вещество. Растворим в обычных органических растворителях и разбавленных растворах щелочей. Т. пл. 198,5—199,5°C [331].

Методы получения

Октафтор-4,4'-диоксифенил получают взаимодействием декафторбифенила с KOH в трет-бутиловом спирте (выход 68%) или в воде (выход 85%) [331].

Предлагаемый метод основан на данных работы [331].

Описание синтеза



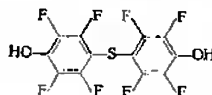
В круглодонную колбу емкостью 1,5 л, снабженную обратным холодильником, загружают 50 г (0,15 моль) декафторбифенила, 75 г (1,34 моль) КОН и 800 мл *трет*-бутилового спирта. Смесь кипятят 1 ч, добавляют 600 мл воды и отгоняют водный раствор *трет*-бутилового спирта (примечание 1). Реакционную смесь охлаждают, фильтруют и экстрагируют эфиром (2 раза по 200 мл) (примечание 2). Водный слой подкисляют 6 н. HCl и экстрагируют эфиром (3 раза по 250 мл). Экстракт сушат над MgSO_4 . После отгонки эфира на роторном вакуум-испарителе получают 40 г продукта, который перекристаллизовывают из бензола. Выход октафтор-4,4'-диоксибифенила 33—35 г (67—71%); т. пл. 198,5—199,5°C.

Примечания

1. Отгон водного *трет*-бутилового спирта прекращают при повышении температуры до 99—100°C.

2. Экстракцию эфиром проводят для удаления неакригировавшего декафторбифенила.

БИС(2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-4-ОКСИФЕНИЛ)СУЛЬФИД



$\text{C}_{12}\text{H}_2\text{F}_8\text{O}_4\text{S}$

Мол. масса 362

Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-оксифенил)сульфид — белое кристаллическое вещество. Ограниченно растворим в обычных органических растворителях, хорошо растворим в разбавленных растворах щелочей. Т. пл. 198—199°C [338].

Методы получения

Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-оксифенил)сульфид получают взаимодействием бис(пентафторфенил)сульфида с КОН в *трет*-бутиловом спирте (выход 70%) [338].

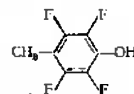
Описание синтеза



В вакуируемую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 36,6 г (0,1 моль) бис(пента-

фторфенил)сульфида, 30 г (0,536 моль) КОН и 250 мл *трет*-бутилового спирта. Реакционную смесь кипятят 3 ч, добавляют 200 мл воды и отгоняют водный *трет*-бутиловый спирт. Водный остаток подкисляют 50 мл концентрированной HCl и экстрагируют эфиром (3 раза по 250 мл). После отгонки эфира на роторном вакуум-испарителе остаток перекристаллизовывают из бензола. Выход бис(тетрафторфенил)сульфида 23—24 г (70—73%); т. пл. 198—199°C.

2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-п-КРЕЗОЛ



$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_4\text{O}$

Мол. масса 180

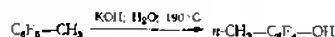
2,3,5,6-Тетрафтор-*п*-крезол — бесцветное кристаллическое вещество, обладающее фенольным запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 101—102°C при 60 мм рт. ст. [351]; т. пл. 52°C [352].

Методы получения

2,3,5,6-Тетрафтор-*п*-крезол получают взаимодействием пентафтортолуола с КОН в воде (выход 75%) [351] или в *трет*-бутиловом спирте (выход 32%) [352].

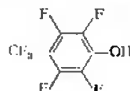
Предлагаемый метод основан на данных работы [351].

Описание синтеза



В стальной кипящей автоклав емкостью 1 л загружают 60 г (0,33 моль) пентафтортолуола и раствор 56 г (1 моль) КОН в 650 мл воды. Реакционную смесь нагревают в течение 16 ч при 180—190°C, охлаждают, переносят из автоклава в стакан (остатки смывают со стенок автоклава водой) и подкисляют концентрированной HCl до pH ~2. Экстрагируют эфиром (4 раза по 200 мл), промывают 250 мл воды и сушат над MgSO_4 . Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 101—102°C при 60 мм рт. ст. Выход 2,3,5,6-тетрафтор-*п*-крезола 48 г (81%); т. пл. 52°C (из петролейного эфира с т. кип. 40—70°C).

2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-4-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНОЛ
(ПЕРФТОР-*n*-КРЕЗОЛ)



C_7HF_7O

Мол. масса 284

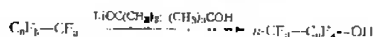
2,3,5,6-Тетрафтор-4-трифторметилфенол — бесцветная жидкость со слабым фенольным запахом, быстро темнеющая на воздухе. Растворим в обычных органических растворителях, хорошо растворим в разбавленных щелочах, ограниченно — в воде. Сильно гигроскопичен. Т. кип. 142–144°C [353], 142°C [354].

Методы получения

2,3,5,6-Тетрафтор-4-трифторметилфенол получают реакцией октафтортолуола с КОН в *трет*-бутиловом спирте (выход 57–75%) [353–355]; взаимодействием октафтортолуола с *трет*-бутилатом лития в *трет*-бутиловом спирте (выход 72%) [353]; действием оснований на 2,3,5,6-тетрафтор-1-этоксис-4-трифторметилбензол [356].

Предлагаемый метод основан на данных работы [353].

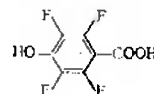
Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и каплевой воронкой с противодавлением в газоводящей трубкой, загружают 600 мл абсолютного *трет*-бутилового спирта. В токе аргона при интенсивном перемешивании добавляют порциями 6,6 г (0,95 моль) мелкокристаллического металлического лития. После растворения всего лития добавляют 200 г (0,85 моль) октафтортолуола. Реакционную смесь кипятят 15 ч, охлаждают, декантируют, удаляют выпавший осадок LiF. Мешалку зачищают насадкой Ворна, убирают обратный холодильник и отгоняют *трет*-бутиловый спирт на масляной бане. После отгонки примерно 450 мл спирта температуру баля поднимают до 180–190°C и перегоняют 2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенол, собирая фракцию с т. кип. 130–165°C. При повторной перегонке отбирают фракцию с т. кип. 163–164°C. Выход 2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенола 107 г (34%) (см. примечание).

Примечание. При стоянии на воздухе 2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенол через несколько дней темнеет. Хранить его следует в темной плотно закрытой стеклянной банке.

2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-4-ОКСИБЕНЗОИННАЯ КИСЛОТА



$C_7H_2F_6O_3$

Мол. масса 210

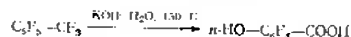
2,3,5,6-Тетрафтор-4-оксисбензойная кислота — белое кристаллическое вещество. Растворима в большинстве органических растворителей. Т. пл. кристаллизации 154°C [357], 157°C [356], 154–156°C [328, 341], 152–154°C [358]. pK_a 2,27 (COOH); 5,17 (OH) [359].

Методы получения

2,3,5,6-Тетрафтор-4-оксисбензойную кислоту получают взаимодействием октафтортолуола с КОН в воде при 145–150°C и 8–9 кг/см² (выход 80%) [357]; действием воднощелочной кислоты на 2,3,5,6-тетрафтор-1-этоксис-4-трифторметилбензол (выход 30%) [356], реакцией *n*-бутилатом на 2,3,5,6-тетрафторфенолом в тетрагидрофуране с последующей карболизацией продукта реакции (выход 82,5%) [328]; действием водного раствора КОН на пентафторбензойную кислоту (выход 74%) [358] или на пентафторбензонитрил [341]; окислением 2,3,5,6-тетрафтор-4-оксисбензальдегида $K_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 (выход 37%) [358].

Предлагаемый метод основан на данных работы [357].

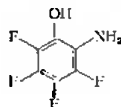
Описание синтеза



В стальном вращающемся автоклаве емкостью 0,5 л нагревают 50 г (0,212 моль) октафтортолуола и растворяют 70 г (1,25 моль) КОН в 350 мл воды в течение 6 ч при 145–150°C. Охлаждают, реакционную смесь из автоклава переносят в стакан (остатки смывают водой со стенок автоклава) и подкисляют разбавленной H_2SO_4 до pH ~ 2. Экстрагируют эфиром (3 раза по 250 мл), промывают 150 мл воды и сушат над $MgSO_4$ (см. примечание). Эфир отгоняют на роторном вакуум-испарителе. Получают 44 г сырого продукта, который сушат над P_2O_5 и перекристаллизуют из бензола. Выход моногидрата 2,3,5,6-тетрафтор-4-оксисбензойной кислоты 40 г (90%); т. пл. 154°C.

Примечание. Сушку эфирного жмыха необходимо проводить тщательно, так как 2,3,5,6-тетрафтор-4-оксисбензойная кислота гигроскопична.

3,4,5,6-ТЕТРАФТОР-2-АМИНОФЕНОЛ



$C_6H_3F_4NO$

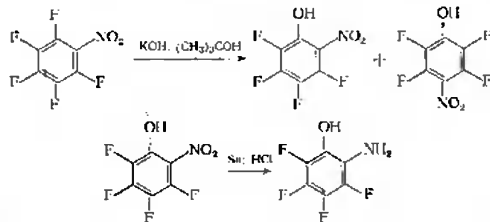
Мол. масса 181

3,4,5,6-Тетрафтор-2-аминофенол — бесцветное кристаллическое вещество. Растворим в обычных органических растворителях. При стоянии на воздухе быстро окисляется и темнеет. Т. пл. 97,5—99°C [360], 91—92°C [361]. Возгорается при 80°C (0,1 мм рт. ст.) [360].

Методы получения

3,4,5,6-Тетрафтор-2-аминофенол получают восстановлением 3,4,5,6-тетрафтор-2-нитрофенола озном в HCl (выход 92%) [360] или водородом над палладиевой черникой (выход 70%) [361].

Описание синтеза



3,4,5,6-Тетрафтор-2-нитрофенол. В двухгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой и термометром, загружают 75 г (0,35 моль) пентафторнитробензола и 450 мл сухого трет-бутилового спирта. При 20°C и непрерывном перемешивании порциями в течение 1 ч добавляют 53 г (0,95 моль) мелкоизмельченного KOH с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 20°C (примечание 1). Затем выдерживают 18 ч при 20°C и непрерывном перемешивании и 30 мин при 50°C. В колбу добавляют 300 мл воды, заменяют мешалку насадкой Вюрца и отгоняют водный трет-бутиловый спирт (примерно 500 мл). К остатку осторожно добавляют 250 мл 6 М раствора H_2SO_4 и перегоняют с паром (объем отгона примерно 750 мл). Отгон экстрагируют эфиром (4 раза по 250 мл) (примечание 2).

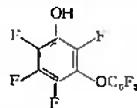
экстракт сушат над $MgSO_4$. После отгонки эфира на водяной бане остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 78—79°C при 2—3 мм рт. ст. Выход 3,4,5,6-тетрафтор-2-нитрофенола 40—41 г (54—55%); т. пл. 53°C.

3,4,5,6-Тетрафтор-2-аминофенол. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой с противодавлением, загружают 30 г (0,142 моль) 3,4,5,6-тетрафтор-2-нитрофенола, 60 г (0,55 моль) Sn и 50 мл воды. Смесь нагревают до расплавления 3,4,5,6-тетрафтор-2-нитрофенола (~50°C) и при интенсивном перемешивании добавляют порциями в течение 1 ч 150 мл концентрированной HCl (примечание 3). После бурного вскипания смесь кипятят 6 ч на водяной бане, охлаждают и нейтрализуют водным 2М раствором $NaHCO_3$ до pH ~ 6—7 (примечание 4). Добавляют 200 мл насыщенного раствора NaCl и экстрагируют эфиром (5 раз по 250 мл). Экстракт сушат над $MgSO_4$. После отгонки эфира на ротормом вакуум-испарителе остаток перегоняют в вакууме при 80°C (3 мм рт. ст.). Выход 3,4,5,6-тетрафтор-2-аминофенола 23—24 г (88—93%); т. пл. 97—98°C (примечание 5).

Примечания

1. Реакция пентафторнитробензола со щелочью экзотермична.
2. В кубе остается 2,3,5,6-тетрафтор-4-нитрофенол. Его можно выделить экстракцией кубового остатка эфиром.
3. Начало реакции сопровождается бурным разогреванием и вспениванием реакционной смеси, поэтому необходимо охлаждение льдом.
4. Нейтрализацию следует проводить осторожно, поскольку выделяющийся газ всплывает раствор с мелкоизмельченными $SnCl_2$. Операцию можно продолжить.
5. При стоянии на воздухе 3,4,5,6-тетрафтор-2-аминофенол быстро окисляется и через несколько дней темнеет. Рекомендуется хранить в запаянных флаках.

3-ПЕНТАФТОРФЕНОКСИТЕТРАФТОРФЕНОЛ



$C_{12}H_2F_{10}O_2$

Мол. масса 348

3-Пентафторфенокситетрафторфенол — белое кристаллическое вещество со слабым фенольным запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 85,5—86,5°C [362].

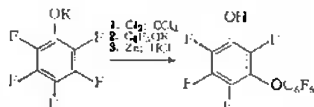
Методы получения

3-Пентафторфенокситетрафторфенол получают при взаимодействии 6-хлорпентафторциклогексидиен-2,4-оно-1 или 4-хлорпентафторциклогексидиен-2,5-оно-1 с пентафторфенолятом калия в че-

тирехлористом углероде с последующим восстановлением продук-
та реакции цинком в соляной кислоте (выход 91%) [362].

Предлагаемый метод описан на данных работы [362].

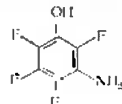
Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой, термометром и капальной воронкой с противодавлением и хлор-кальцевой трубкой, загружают 100 мл CCl_4 , охлаждают до -40°C и прибавляют 6 г (0,07 моля) хлора. При этой температуре и перемешивании прибавляют 15,5 г (0,07 моля) сухого пентафторфенолята калия (примерно в течение 0,5 ч). Смесь перемешивают при этой температуре 1 ч, затем повышают температуру до 20°C и выдерживают еще 1,5 ч. К полученному раствору смеси б-хлорпентафторциклогексиден-2,4-оиа-1 и 4-хлорпентафторциклогексиден-2,5-оиа-1 прибавляют 15,5 г (0,07 моля) сухого пентафторфенолята калия и перемешивают при 20°C в течение 2 ч. Осадок (K^+ , 5-7 г) отфильтровывают на воронке Бюхнера, из фильтрата отгоняют CCl_4 на роторном вакуум-испарителе, остаток растворяют в 300 мл диэтилового эфира.

В трехгорлую колбу емкостью 1,5 л, снабженную мешалкой и двумя капальными воронками с противодавлением, помещают 100 г цинковой пыли и 300 мл диэтилового эфира. При энергичном перемешивании и охлаждении ледяной баней одновременно по каплям прибавляют полученный ранее эфирный раствор и 300 мл концентрированной соляной кислоты (d 1,19) в течение 4 ч, следя за тем, чтобы смесь не кипела. По окончании прибавления реакционную смесь перемешивают при 20°C в течение 6 ч, фильтруют, отделяют эфирный слой. Водный раствор экстрагируют бензолом (3 раза по 100 мл). Объединяют эфирную и бензольные вытяжки, промывают 100 мл воды и сушат над MgSO_4 . После отгонки растворителей на роторном вакуум-испарителе остаток перегоняют в вакууме (80°C при 3 мм рт. ст.). Выход 3-аминфторфенола экстрафторфенола 21,5 г (88,5%); т. пл. $85,5-86,5^\circ\text{C}$.

2,4,5,6-ТЕТРАФТОР-3-АМИНОФЕНОЛ



$\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4\text{NO}$

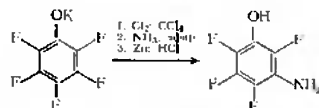
Мол. масса 181

2,4,5,6-Тетрафтор-3-аминофенол — белое кристаллическое вещество с запахом фенола. Растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 95°C [363]; константа диссоциации нейтральной формы $0,72 \cdot 10^{-7}$ [364].

Методы получения

2,4,5,6-Тетрафтор-3-аминофенол получают восстановлением гексафтор-3-аминодихлоргексен-5-оиа-1 на ртутном катоде (выход 90%) [363, 364] или цинком в соляной кислоте (выход 55%).

Описание синтеза*



В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, термометром и газопроводящей трубкой, загружают 400 мл CCl_4 и охлаждают до -35°C , конденсируют 20 г (0,282 моля) хлора и при перемешивании порциями прибавляют 50 г (0,225 моля) пентафторфенолята калия в течение 0,5 ч. Затем температуру смеси поднимают до 20°C и выдерживают в течение 1,5 ч при постоянном перемешивании. В полученный раствор (примечание 1) пропускают обильный осадок (примечание 2) отфильтровывают на поронке Бюхнера и растворяют в 600 мл эфира.

В трехгорлую колбу емкостью 2 л, снабженную мешалкой и двумя капальными воронками с противодавлением, помещают 130 г (2 моля) цинковой пыли и 500 мл эфира. При энергичном перемешивании и охлаждении ледяной баней одновременно по каплям прибавляют эфирный раствор продукта и 500 мл концентрированной HCl в течение 4 ч, следя за тем, чтобы смесь не кипела. По окончании прибавления реакционную смесь перемешивают 10 ч при 20°C и фильтруют. Кислый раствор нейтрализуют насыщенным раствором Na_2CO_3 до pH ~ 6 и экстрагируют бензолом (4 раза по 250 мл). Экстракт промывают 300 мл воды и сушат над MgSO_4 . После отгонки растворителей на роторном вакуум-испарителе получают 28 г сырого продукта, который перекристаллизовывают из бензола. Выход 2,4,5,6-тетрафтор-3-аминофенола 24 г (58—61%); т. пл. $94-95^\circ\text{C}$.

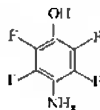
Примечания

1. Раствор представляет собой смесь пентафтор-б-хлорциклогексиден-2,4-оиа-1 и пентафтор-4-хлорциклогексиден-2,5-оиа-1.

* Метод предложен И. Е. Азминой.

2. Барботер может забиться, поэтому он должен иметь два отверстия, одно из которых устанавливают через тефлоновый или резиновый сальник стеклянную дилуцию для очистки лабиринтика барботера. Осадок представляет собой смесь тетрафтор-6-хлор-3-аминофенолосоединения 2,4-диф- и тетрафтор-4-хлор-3-аминофенолосоединения 2,5-диф-.

2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-4-АМИНОФЕНОЛ



$C_6H_2F_4NO$

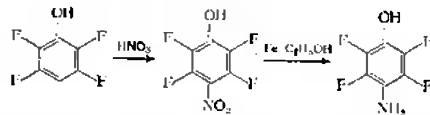
Мол. масса 181

2,3,5,6-Тетрафтор-4-аминофенол — белый кристаллический продукт. Растворим в обычных органических растворителях. Т.пл. 181—182°C [361], 180—181,5°C [365], 180°C [360], 177,5—178°C [366], 177—178°C (разл.) [350]. Сублимируется при 130°C (0,24 мм рт. ст.) [366].

Методы получения

2,3,5,6-Тетрафтор-4-аминофенол получают восстановлением 2,3,5,6-тетрафтор-4-нитрофенола водородом над палладиевой чернью (выход 82%) [361] или над PtO (выход 78%) [365], а также чугунными стружками в присутствии NH_4Cl (выход 70%) [365] или плодом в соляной кислоте [360]; восстановлением азосоединения, получаемого при реакции дихетилантлина с диазониевой солью пентафторантлина в концентрированной H_2SO_4 , оловом в соляной кислоте (выход 24%) [366]; действием водистоводородной кислоты на 4,4'-диазоксиоктафторазобензол (выход 98%) [350].

Описание синтеза

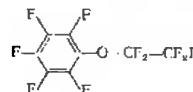


2,3,5,6-Тетрафтор-4-нитрофенол. В трехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой с противодавлением, загружают 75 мл концентрированной HNO_3 (d 1,51), охлаждают до -10—-15°C и при перемешивании небольшими порциями в течение 1 ч добавляют 30 г (0,18 моль) 2,3,5,6-тетрафторантлина с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше -5°C, и выдерживают 1 ч. В колбу, заполнен-

ную 1 кг льда, при энергичном встряхивании порциями переносят реакционную смесь. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, водный раствор экстрагируют 250 мл эфира. Эфирный экстракт сушат над $MgSO_4$ и отгоняют на роторном вакуум-испарителе. Остаток объединяют с первоначальным осадком и сушат в вакуум-экситаторе над P_2O_5 . Перекристаллизовывают из CCl_4 . Выход 2,3,5,6-тетрафтор-4-нитрофенола 33—34 г (86—89%); т.пл. 73—74°C (по данным [367], т.пл. 73,5—74,5°C).

2,3,5,6-Тетрафтор-4-аминофенол. В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 180 г (3,2 моль) чугунных стружек, 60 мл воды, 0,5 г NH_4Cl и 150 мл спирта. При кипении реакционной смеси и перемешивании медленно в течение 0,5 ч добавляют 20 г (0,095 моль) 2,3,5,6-тетрафтор-4-нитрофенола в 150 мл спирта. Смесь кипятят 3 ч, фильтруют в горячем состоянии, промывают чугунные стружки горячим спиртом и выливают объединенный спиртовой раствор в 700 мл воды. Осадок отфильтровывают, сушат на воздухе. Получают 13 г сырого продукта, который перекристаллизовывают из CCl_4 . Выход 2,3,5,6-тетрафтор-4-аминофенола 12—12,5 г (70—73%); т.пл. 181—182°C.

(ТЕТРАФТОР-2-НОДЭТИЛ)ПЕНТАФТОРФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР



$C_8F_{10}O$

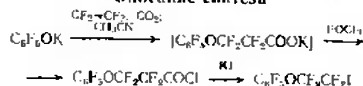
Мол. масса 410

(Тетрафтор-2-нодэтил)пентафторфениловый эфир — бесцветная жидкость, Т.кпл. 65°C при 8 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4230; d_4^{20} 2,0511 [368].

Методы получения

(Тетрафтор-2-нодэтил)пентафторфениловый эфир получают реакцией пентафторфенилата калия с тетрафторэтиленом и двуокисью углерода с последующим превращением соли пентафторфеноксипентафторпропионовой кислоты в хлорангидрид (выход 90% [368] и декарбонилированием хлорангидрида над KI.

Описание синтеза

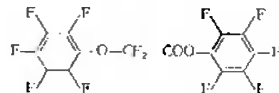


3-(Пентафторфенокси)тетрафторпропионалхлорид [317]. В автоклаве из нержавеющей стали емкостью 0,7 л, снабженный манометром

метром, пилзой для термометра и вентилем, загружают 130 г (0,58 моль) пентафторфенолата калия, высушенного в вакууме при 150°C. Затем загружают 300 мл ацетонитрила, перегнанный над P_2O_5 . Автоклав закрывают, охлаждают до $-70 \pm 80^\circ\text{C}$, подают в него 80 г (0,8 моль) тетрафторэтилена, в затем 100 г (2,28 моль) газообразной двуокиси углерода. Автоклав помещают в электронагревательную качающуюся печь и нагревают в течение 5 ч при 100°C (максимальное давление $\sim 60 \text{ кгс/см}^2$). Затем нагревание прекращают. Через 10 мин стравливают избыток тетрафторэтилена и двуокиси углерода. Автоклав вскрывают, добавляют 70 мл (116 г, 0,755 моль) свежеперегнанной $POCl_3$, закрывают автоклав и нагревают его до 100°C, выдерживают при этой температуре 24 ч, затем охлаждают и через вентиль и выходящий холодильник отгоняют в вакууме (70 мм рт. ст.) летучие продукты. Отгон повторяют повторно. Выход 3-(пентафторфенокси)тетрафторпропилазола 160 г ($\sim 77\%$); т. кип. 181°C .

(Тетрафтор-2-оксидил)пентафторфеноловый эфир¹. В автоклав загружают 173,5 г (0,5 моль) 3-(пентафторфенокси)тетрафторпропилазола и 135 г (0,8 моль) сухой KI. Автоклав нагревают при перемешивании 3 ч при 220°C. Продукты реакции отгоняют через вентиль и выходящий холодильник под вакуумом (50—70 мм рт. ст.), выливают в воду, органический слой отделяют, промывают последовательно 200 мл водного 5%-ного раствора $NaHSO_3$, 200 мл водного 3%-ного раствора Na_2CO_3 водой, отделяют, сушат над $CaCl_2$ и перегоняют. Выход (тетрафтор-2-оксидил)пентафторфенолового эфира 154 г (75%); т. кип. 63°C при 8 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4230, n_D^{25} 2,0511.

ПЕНТАФТОРФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР ПЕРФТОР(ФЕНОКСИУКСУСНОЙ) КИСЛОТЫ



$C_{12}F_{14}O_3$

Мол. масса 444

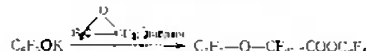
Пентафторфеноловый эфир перфтор(феноксисукусной) кислоты - бесцветное кристаллическое вещество. Т. пл. 59°C . Водой гидролизуется, реагирует с металлом, образуя метиловый эфир перфтор(феноксисукусной) кислоты.

* Синтез предложен Д. С. Рондаревым.

Методы получения

Пентафторфеноловый эфир перфтор(феноксисукусной) кислоты получают реакцией тетрафторэтиленоксида с пентафторфенолатом калия (выход $\sim 34\%$).

Описание синтеза*

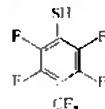


В четырехгорлую колбу емкостью 0,75 л, снабженную мешалкой, термометром, газопроводной трубкой и обратным холодильником (примечание 1), загружают в ток сухого аргона 196 г ($\sim 0,6$ моль) пентафторфенолата калия (примечание 2) и 300 мл абсолютного диглима. При интенсивном перемешивании и охлаждении ($10-12^\circ\text{C}$) медленно подают 150 г (1,3 моль) тетрафторэтиленоксида (см. примечание 1 на с. 131). После потопления всего оксида из той же колбы под вакуумом (7 мм рт. ст.) отгоняют диглим и продукты реакции (примечание 3). Отгон охлаждают (0°C), выделившиеся кристаллы отдают на воронке Бюхнера в ток сухого аргона и сушат в вакуум-эксикаторе. Фильтрат фракционируют при 30 мм рт. ст. После отгонки летучих продуктов из кубового остатка фильтратом выделяют дополнительное количество кристаллов. Выход пентафторфенолового эфира перфтор(феноксисукусной) кислоты 90 г ($\sim 34\%$, считая на взятый фенолят); т. пл. 59°C (примечание 4).

Примечания

1. Холодильник представляет собой трубку с напаянной для охлаждения твердой углекислотой.
2. Фенолят готовят в аналогичных условиях реагирует с тетрафторэтиленоксидом с образованием перфторфеноксисукусного эфира.
3. Следует учитывать, что во время забивки трубки холодильника кристаллами пентафторфенолового эфира перфторфеноксисукусной кислоты.
4. При ректификации выделяют также пентафторфенол 5 пентафторфенилперфтор(оксисукусной) [выход 57 г ($\sim 17\%$); т. кип. 149°C при 30 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3862, n_D^{25} 1,7267] и пентафторфенол перфторфеноксисукусной кислот.

2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-4-ТРИФТОРМЕТИЛДИОФЕНОЛ



$C_7H_2F_7O$

Мол. масса 250

* Синтез предложен В. И. Скободиковой.

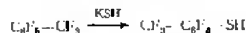
2,3,5,6-Тетрафтор-4-трифторметилатрофенол — бесцветная подвижная жидкость с резким запахом тиофенола. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 169°C [356], 72°C при 30 мм рт. ст. [353].

Методы получения

2,3,5,6-Тетрафтор-4-трифторметилсульфон получают при реакции октафтороэпоксида с KSH в смеси этиленгликоля и пиридина (выход 50%) [353, 356]; разложением трет-бутил-2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилсульфонсульфида (выход 1%) [369].

Предлагасмый метод основан на данных работ [353, 356].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 2 л, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой с противодавлением, помещают 700 мл 30%-ного раствора KSI в этиленгликоле (приращение 1) и 400 мл пиридина. Затем при 5°C и интенсивном перемешивании в течение 0,5 ч добавляют 200 г (0,85 моль) октафторосула и 300 мл пиридина. Реакционная смесь разогрета, поэтому для охлаждения необходимо использовать ледяную баню. Затем смесь нагревают до 45°C, выдерживают при непрерывном перемешивании 1 ч, выливают в 3,5 л воды, подкисляют концентрированной HCl (~1,5 л) (приращение 2), раствор охлаждают и экстрагируют эфиром (3 раза по 500 мл). Эфирный экстракт сушат над $MgSO_4$. После отгонки эфира в колбе с вакуумным дефлегматором на водной базе остаток перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 168 - 169°C. Выход 2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилтиофенола 200 г (93%) (приращение 3).

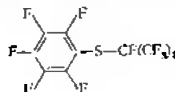
Примечания

1. Раствор KSH получают пропусканием H_2S до насыщения (6-7 ч) в раствор 200 г KOH в 300 мл безводного этиленгликоля.

2. При исследовании концентрированной HCl выделяется H_2S , следовательно, требуется, поэтому необходимо потратить выделяющийся H_2S 120%-ным раствором $NaOH$ т. е. окислить, выбух льдом с солью. Выходит выделение осадка иридиевой соли, которая далее растворяется в избытке HCl.

3 Хранить продукт рекомендуется в закрытых емкостях.

ПЕРФТОР(ИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)СУЛЬФИД

 $C_0F_{11}S$

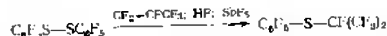
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1999, Vol. 336, No. 1, 1-11

* Перфтор(изопропилсульфид)сульфид - подвижная светлая-желтая жидкость. Растворяет в обычных органических растворителях. Т. кип. 172—173°C [370].

Методы получения

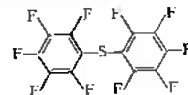
Перфтор(изопропилфенил)сульфид получают взаимодействием бис(пентафторфенил)дисульфида с гексафторпропиленом в системе $\text{HF}-\text{SbF}_5$ (выход 25%) [370].

Описание синтеза



В стальной качающийся автоклав емкостью 200 мл загружают 39,8 г (0,1 моль) бис(нефтофторилин)дисульфида и 180 г SnF_6 . Автоклав охлаждают до $-40 \div -50^\circ\text{C}$, добавляют 15 мл безводного HF и 30 г (0,2 моль) гексафторопирилена и нагревают 6 ч при 70°C . Затем доводят давление до атмосферного, содержащее автоклава вытравляют на 1 кг воды, экстрагируют метилэтилардиом. Экстракт сушат над MgSO_4 . После отгонки метилэтилардиора на вакуумной бане с небольшим слюнным дефлегматором остаток перегоняют, собирая фракцию с т. кип. $172-173^\circ\text{C}$. Выход перфтор(изопротилфенил)сульфида $22-23$ г ($30-31\%$).

БИС(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)СУЛЬФИД



NO. 300

 $C_{18}F_{10}S$

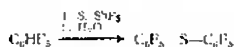
Бис(пентафторфенил)сульфид — кристаллическое вещество желтоватого цвета. Растворим в обычных органических растворителях. $t_{пл}$ 84—86°C [371], 83—86°C [372], 84—85°C [373—379], 85—86°C [339], 83°C [380]. Выходит при 80°C (0.01 мм рт. ст.) [372].

Методы получения

Бис(пентафторфенил)сульфид получают взаимодействием пентафторбензилмагнийбромида с SCl_2 в эфире (выход 75%) [371]; при реакции бис(пентафторфенил)галлийбромида с серой при 190°C (выход 55%) [372]; действием серы на бис(пентафторфенил)ртуть при 250°C (выход 90%) [373]; взаимодействием пентафторбромбензола с пентафторфенолятом меди в диметилформамиде (выход 84%) [339, 374]; реакцией пентафторбензола с

серой [375, 376]; взаимодействием пентафторбензила с серой, хлоридом серы или пентафторбензилсульфидом в присутствии SbF_5 (выход количественный) [377, 378]; взаимодействием пентафторбензилсульфидхлорида с пентафторбензолом при 20°C в среде SbF_5 [379]; реакцией пентафторбензилбромида с SCl_2 в эфире [380]; реакцией пентафторбензила с бис(пентафторфенил)дисульфидом в SbF_5 (выход 94%) [381]; действием серы на бис(пентафторфенил)сульфин [382]; взаимодействием пентафторфенилсульфата с SCl_2 (выход 60—80%) [376, 383, 384]; нагреванием выше 0°C промежуточно образующегося тетрааксе(пентафторфенил)сульфида в реакции пентафторфенилсульфата с пентафторфенилтрифторидом серы или SF_6 [385]; в смеси с бис(пентафторфенил)дисульфидом в реакции пентафторфенилнитрида с S_2Cl_2 [376]; нагреванием бис(пентафторфенил)селенида с серой при 230°C (выход количественный) [374]; взаимодействием пентафторфенилхлорида ртути с серой при 230°C [373, 376].

Описание синтеза

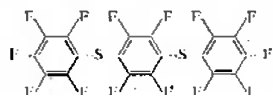


В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой с противодавлением и хлоркальциевой трубкой, загружают 3,2 г (0,1 моль) мелкоизмельченной серы и 120 г свежеперегнанной SbF_5 . Смесь при перемешивании нагревают 2 ч при 90°C, охлаждают до 15°C. В течение 1 ч добавляют 33,6 г (0,2 моль) пентафторбензола (примечание 1), нагревают 1 ч при 70°C, охлаждают на 0,5 кг льда (примечание 2). Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 350 мл воды, сушат, перекристаллизуют из водного спирта. Выход бис(пентафторфенил)сульфида 33—34 г (90—93%); т.пл. 84—85°C (примечание 3).

Примечания

1. Реакция очень экзотермична и при отсутствии отвода тепла протекает очень бурно. Пентафторбензол лучше добавлять порциями, если, из-за того, что температура реакционной смеси не превышает 30°C.
2. Реакционная смесь представляет собой очень вязкую жидкость, что затрудняет перемешивание. Для этого добавляют стеклянную дробку. При прибавлении смеси на лед наблюдается сильное разбавление, поэтому необходимо интенсивное перемешивание и охлаждение смеси ледяной водой.
3. В качестве продукта образуется ~ 3% бис(пентафторфенил)сульфоксида.

1,4-БИС(ПЕНТАФТОРФЕНИЛНО)-2,3,5,6-ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛ



$\text{C}_{18}\text{F}_{15}$

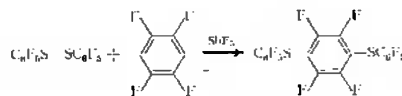
Мол. масса 546

1,4-Бис(пентафторфенил)-2,3,5,6-тетрафторбензол — кристаллическое вещество желтоватого цвета. Ограниченно растворим в обычных органических растворителях, хорошо растворим в динитро-, метилхлориде. Т.пл. 163—164°C [377], 164,5—166°C [339].

Методы получения

1,4-Бис(пентафторфенил)-2,3,5,6-тетрафторбензол получают взаимодействием бис(пентафторфенил)дисульфида с 1,2,4,5-тетрафторбензолом в SbF_5 (выход 92%) [377]; реакцией пентафтортиофенолята $\text{Me}(\text{F})$ с 2,3,5,6-тетрафтор-1,4-дибромбензолом (выход 63%) или с пентафтор-4-бромдифенилсульфидом (выход 80%) в диэтилформамиде [339].

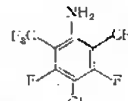
Описание синтеза



В двухгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой и термометром, загружают 39,8 г (0,1 моль) бис(пентафторфенил)дисульфида, 16,7 г (0,1 моль) 1,2,4,5-тетрафторбензола и 200 г свежеперегнанной SbF_5 . Реакционную смесь перемешивают 1 ч при 20°C, затем 2 ч при 70°C. Охлаждают, выливают на 1 кг льда (см. примечание). Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой, сушат, перекристаллизуют из водного спирта. Выход 1,4-бис(пентафторфенил)-2,3,5,6-тетрафторбензола 46—49 г (84—90%); т.пл. 163—164°C.

Примечание. При прибавлении SbF_5 к смеси наблюдается сильное разогревание, поэтому необходимо интенсивное перемешивание и охлаждение смеси льдом.

ПЕРФТОРМЕЗИДИН



$\text{C}_{18}\text{H}_2\text{F}_{13}\text{N}_2$

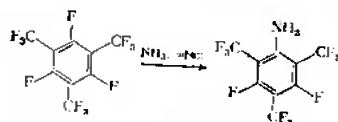
Мол. масса 333

Перфтормезидин — бесцветная подвижная жидкость. Растворим в обычных органических растворителях. Т.кип. 67—70°C при 3 мм рт. ст. [386].

Методы получения

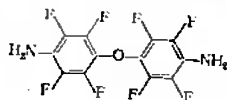
Перфтормезидин получают взаимодействием перфтормезитилена с газообразным аммиаком в эфире (выход 70%) [386].
Предлагаемый метод основан на данных работы [386].

Описание синтеза



В двухгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и барботером, загружают 6,7 г (0,02 моль) перфтормезитилена в 50 мл сухого эфира и при 20°C в течение 1 ч пропускают ток газообразного NH_3 . Осадок отфильтровывают, прижимают эфиром. После отгонки эфира из фильтра на роторном вакуум-испарителе остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 67–70°C при 3 мм рт. ст. Выход перфтормезидина 4,6–4,8 г (69–72%).

БИС(2,3,5-ТЕТРАФТОР-4-АМИНОФЕНИЛОВЫЙ) ЭФИР



$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}$

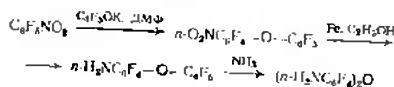
Мол. масса 344

Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-аминофениловый) эфир — белое кристаллическое вещество. Растворим в обычных органических растворителях. Легко окисляется на воздухе. Т. пл. 132–133°C [387].

Методы получения

Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-аминофениловый) эфир получают взаимодействием нафтафор-4-аминодифенилового эфира с водным аммиаком (выход 50%) [387].

Описание синтеза

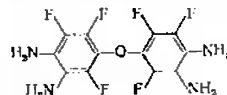


Нафтафор-4-нитродифениловый эфир. В двухгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружают 30 г (0,14 моль) пентафторнитробензола, 31,5 г (0,14 моль) пентафторфенолята калия и 370 мл сухого диметилформамида. Реакционную смесь при перемешивании нагревают 15 ч при 100°C, охлаждают, эмульгируют в 1,5 л воды и экстрагируют эфиром (3 раза по 250 мл). Эфирный экстракт сушат над MgSO_4 . После отгонки эфира на водяной бане остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 126–127°C при 1–2 мм рт. ст. Полученный продукт перекристаллизовывают из нитроолеинового эфира (с т. кип. 40–70°C). Выход нафтафор-4-нитродифенилового эфира 40 г (75%); т. пл. 54–55°C.

Нафтафор-4-аминодифениловый эфир. В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и каплевой воронкой, загружают 150 г чугунных стружек, 2 г NH_4Cl , 70 мл воды и 200 мл спирта. При кипении смеси и перемешивании медленно в течение 0,5 ч прибавляют 30 г (0,06 моль) 4-нитронафтафордифенилового эфира в 100 мл спирта. Смесь кипятят 3 ч, фильтруют в горячем состоянии, стружки на фильтре промывают 50 мл горячего спирта. Фильтрат выливают в 1,5 л воды, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат. Перекристаллизовывают из нитроолеинового эфира (с т. кип. 70–100°C). Выход нафтафор-4-аминодифенилового эфира 23,5 г (85%); т. пл. 103–104,5°C.

Бис(тетрафтор-4-аминофениловый) эфир. В стальной працюющей автоклав емкостью 1 л, снабженный вентилем и сильзой для термометра, загружают 20 г (0,058 моль) нафтафор-4-аминодифенилового эфира, 750 мл 30%-ного водного раствора NH_3 и нагревают 8 ч при 130°C. Затем охлаждают, доводят давление до атмосферного, реакционную смесь выливают из автоклава и экстрагируют эфиром (3 раза по 250 мл). Эфирный экстракт сушат над MgSO_4 , отгоняют эфир на роторном вакуум-испарителе, а остаток пропускают через колонку с Al_2O_3 (рН ~ 3–4) в CCl_4 . Растворитель отгоняют на роторном вакуум-испарителе. Выход бис(тетрафтор-4-аминофенилового) эфира 10 г (50%); т. пл. 132–133°C.

БИС(2,3,6-ТРИФТОР-4,5-ДИАМИНОФЕНИЛОВЫЙ) ЭФИР



$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{F}_8\text{N}_2\text{O}$

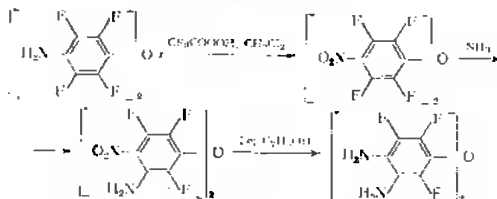
Мол. масса 338

Бис(2,3,6-трифтор-4,5-диаминофениловый) эфир — белое кристаллическое вещество. Ограниченно растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 184–185°C [387, 388].

Методы получения

Бис(2,3,6-трифтор-4,5-диаминофениловый) эфир получают восстановлением бис(трифтор-4-нитро-3-аминофенилового) эфира железом в спирте в присутствии NH_4Cl (выход 96%) [387, 388].

Описание синтеза



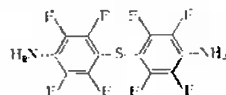
Бис(тетрафтор-4-нитрофениловый) эфир. В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 70 мл трифторацетангида и в 500 мл хлористого метилена. При интенсивном перемешивании прибавляют по каплям 35 мл 90%-ной H_2O_2 с такой скоростью, чтобы смесь слегка кипела. Далее добавляют 10 г (0,029 моль) бис(тетрафтор-4-аминофенилового) эфира (получение см. с. 208) в 75 мл метилхлорида, следя за тем, чтобы смесь слегка кипела. Через 1 ч прибавляют еще 50 мл трифторацетангида и 20 мл 90%-ной H_2O_2 . Кипятят 24 ч, охлаждают, добавляют в 0,5 л воды. Органический слой отделяют, промывают 0,5 л воды и сушат над MgSO_4 . После отгонки хлористого метилена на водной бане остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 158—160°C при 2 мм рт. ст. Выход бис(тетрафтор-4-нитрофенилового) эфира 11 г (94%). Т. кип. 158—160°C при 2 мм рт. ст. [387].

Бис(трифтор-4-нитро-3-аминофениловый) эфир. В двухгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную обратным холодильником и барботером, загружают 10 г (0,023 моль) бис(тетрафтор-4-нитрофенилового) эфира и 400 мл эфира. Через раствор пропускают газообразный NH_3 в течение 10 ч со скоростью 10 л/ч. Раствор фильтруют, из фильтра на роторном вакуум-испарителе отгоняют эфир, остаток перекристаллизовывают из спирта. Выход бис(трифтор-4-нитро-3-аминофенилового) эфира 9 г (91%); т. пл. 179—181°C.

Бис(трифтор-3,4-диаминофениловый) эфир. В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 100 г чистых стружек, 1 г NH_4Cl , 200 мл этилового спирта и 50 мл воды. При нагревании смеси добавляют горячий раствор 9 г (0,022 моль) бис(трифтор-4-

нитро-3-аминофенилового) эфира в 75 мл спирта. Смесь кипятят 3 ч, в горячем состоянии фильтруют, стружку на фильтре промывают 50 мл горячего спирта. Фильтрат выпаривают в 1,5 л воды, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат и перекристаллизовывают из гексана. Выход бис(трифтор-3,4-диаминофенилового) эфира 6,8 г (95%); т. пл. 184—185°C.

БИС(2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-4-АМИНОФЕНИЛ)СУЛЬФИД



$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_8\text{N}_2\text{S}$

Мол. масса 360

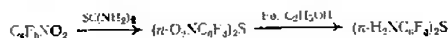
Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-аминофенил)сульфид — кристаллическое вещество слегка желтоватого цвета. Ограниченно растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 179—180°C [338].

Методы получения

Бис(2,3,5,6-тетрафтор-4-аминофенил)сульфид получают восстановлением бис(тетрафтор-4-нитрофенил)сульфида, полученного взаимодействием пентафторнитробензола с тиомочевинной [383] или с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в диметилформамиде [338], действием железных стружек в спирте в присутствии NH_4Cl (выход 90%) [338] или действием водного раствора NH_3 на бис(пентафторфенил)сульфид [338].

Предлагаемый метод основан на данных работ [338, 383].

Описание синтеза



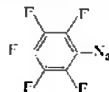
Бис(тетрафтор-4-нитрофенил)сульфид. В трехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 304 г (0,4 моль) тиомочевинны и 150 мл сухого диметилформамида. При перемешивании и охлаждении ледяной водой (см. примечание) медленно в течение 0,5 ч добавляют 21,3 г (0,1 моль) пентафторнитробензола. Смесь перемешивают 1 ч при 20°C, выливают в 750 мл воды, добавляют 50 мл концентрированной HCl и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат над MgSO_4 и отгоняют эфир на роторном вакуум-испарителе. Остаток перекристаллизовывают из водного спирта. Выход бис(тетрафтор-4-нитрофенил)сульфида 16—17 г (76—81%); т. пл. 94°C.

Бис(тетрафтор-4-аминофенил)сульфид. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником

в капельной воронкой, загружают 120 г чулуных стружек, 1 г NH_4Cl , 50 мл воды и 100 мл спирта. При кипении и перемешивании смеси медленно в течение 0,5 ч добавляют 16,8 г (0,04 моль) бис(тетрафтор-4-аминотрифенил)сульфида в 70 мл спирта. Смесь кипятят 3 ч, и горячим состоянием фильтруют, стружки на фильтре промывают 50 мл горячего спирта и разбавляют фильтрат 0,5 л воды. Осадок и фильтровывают на воронке Бюхнера, сушат и перекристаллизовывают из гексана. Выход бис(тетрафтор-4-аминотрифенил)сульфида 13 г (90%); т. пл. 179—180°C.

Примечание. При отсутствии на первой стадии охлаждения в заметных количествах образуются полимерные продукты.

ПЕНТАФТОРФЕНИЛАЗИД



$\text{C}_6\text{F}_5\text{N}_3$

Мол. масса 209

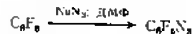
Пентафторфенилазид — бесцветная подвижная жидкость. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 52—54°C при 10 мм рт. ст. [389], 35°C при 5 мм рт. ст. [390]. Термически неустойчив [390].

Методы получения

Пентафторфенилазид получают взаимодействием гексафторбензола с азидом натрия в диметилформамиде (выход 60%) [389], действием на пентафторбензилгидразин нитритом натрия в соляной кислоте (выход 30%) [390] или нитрозилхлоридом и уксусной кислоте (выход 52%) [390].

Предлагаемый метод основан на данных работы [389].

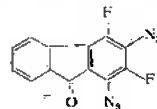
Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, термометром и каплейной воронкой с противодавлением в хлоркальциевой трубкой, загружают 13 г (0,2 моль) NaN_3 и 200 мл сухого диметилформамида. Смесь нагревают до 60°C и при перемешивании в течение 1 ч добавляют 37,2 г (0,2 моль) гексафторбензола. Затем при 65°C выдерживают при перемешивании 2 ч. Выливают в 0,5 л воды, экстрагируют 250 мл эфира. Эфирный экстракт сушат над MgSO_4 . После отгонки эфира на водяной бане остаток перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 52—54°C при 10 мм рт. ст. (см. примечание). Выход пентафторфенилазида 27 г (64—69%); n_D^{20} 1,4710.

Примечание. При отгонке пентафторфенилазида необходимо соблюдать предосторожности, обычные для работы со взрывчатыми веществами. Следует остерегаться перегрева куба; эфирный экстракт желательно отгонять от азота натрия, делая проверку на наличие азид-иона.

2,4-ДИФТОР-1,3-ДИАЗИДОФЛУОРЕНОН-9



$\text{C}_{19}\text{H}_7\text{F}_2\text{N}_2\text{O}$

Мол. масса 298

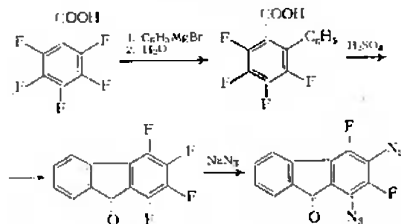
2,4-Дифтор-1,3-дiazидофлуоренон-9 — белое кристаллическое вещество. Ограниченно растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 135—137,5°C [391].

Методы получения

2,4-Дифтор-1,3-дiazидофлуоренон-9 получают взаимодействием азидом натрия с 1,2,3,4-тетрафторфлуореноном, образующимся при нагревании 3,4,5,6-тетрафтор-2-фенилбензойной кислоты с H_2SO_4 (выход 97%) [391, 392].

Предлагаемый метод основан на данных работы [392].

Описание синтеза



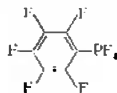
3,4,5,6-Тетрафтор-2-фенилбензойная кислота. В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и каплейной воронкой, загружают 30,8 г (0,145 моль) пентафторбензойной кислоты и 150 мл сухого эфира. Смесь охлаждают ледяной водой и при перемешивании до капли добавляют реактив 1-риньяра, приготавливаемый из 7,8 г (0,35 моль) магния и 47,5 г (0,3 моль) бромбензола в 200 мл эфира. Реакционную смесь перемешивают 4 ч при 20°C, затем 1 ч ки-

лняют в пылятют на смесь 600 г льда и 150 мл концентрированной HCl. Эфирный слой отделяют, водный слой экстрагируют эфиром (300 мл). Эфирные растворы объединяют и промывают 350 мл 10%-гого водного раствора Na_2CO_3 . Соловый раствор подкисляют, экстрагируют эфиром (3 раза по 250 мл), сушат над MgSO_4 . После отгонки эфира на роторном вакуум-испарителе остаток перекристаллизуют из петролейного эфира (с т. кип. 40–70°C). Выход 3,4,5,6-тетрафтор-2-фенилбензойной кислоты 20 г (51%), т. пл. 107,5–110°C.

1,2,3,4-Тетрафторфлуоренон. В двухгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой, загружают 20 г (0,074 моль) 3,4,5,6-тетрафтор-2-фенилбензойной кислоты и 100 мл концентрированной H_2SO_4 (d 1,82). Смесь при умеренном перемешивании нагревают 4 ч при 100°C, охлаждают, выливают на 0,5 кг льда. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 100 мл ледяной воды, сушат на воздухе и перекристаллизуют из бензола. Выход 1,2,3,4-тетрафторфлуоренона 12,5 г (67%), т. пл. 147–149°C (по данным [393], т. пл. 147,5–148°C).

2,4-Дифтор-1,3-диазидофлуоренон. В колбу емкостью 300 мл с обратным холодильником загружают 10 г (0,04 моль) 1,2,3,4-тетрафторфлуоренона и 200 мл ацетона и 7,8 г (0,12 моль) NaN_3 в 40 мл воды. Смесь кипятят 3 ч, охлаждают, выливают на 0,5 л воды, осадок отфильтровывают, сушат на воздухе и перекристаллизуют из петролейного эфира (с т. кип. 70–100°C). Выход 2,4-дифтор-1,3-диазидофлуоренона 11–11,5 г (93–95%), т. пл. 135–137,5°C.

ПЕНТАФТОРФЕНИЛТЕТРАФТОРФОСФОРАН



$\text{C}_6\text{F}_5\text{P}$

Мол. масса 274

Пентафторфенилтетрафторфосфоран — бесцветная подвижная жидкость с резким запахом, вызывающим удушье. Чрезвычайно чувствителен к влаге воздуха. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 121°C [394], 122–125°C [395].

Методы получения

Пентафторфенилтетрафторфосфоран получают взаимодействием пентафторфенилдифторфосфина с хлором в присутствии SbF_5 (выход 65%) [394]; реакцией пентафторфенилмagnийбромида с PF_5 (выход 10%) [395]; окислением пентафторфенилдифторфосфина XeF_2 [396].

Предлагаемый метод основан на данных работы [394].

Описание синтеза



Пентафторфенилдихлорфосфин. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой и каплевой воронкой с притокодавлением и газопроводящей трубкой, загружают 50,4 г (0,3 моль) пентафторбензола, 41,2 г (0,3 моль) свежеперетянутого PCl_5 и 56 г (0,46 моль) безводного AlCl_3 . Смесь в токе аргона при перемешивании нагревают 3 ч при 80°C, затем 1 ч при 150°C, охлаждают и при перемешивании добавляют 64,5 г (0,42 моль) свежеперетянутого PCl_5 . При этом наблюдается появление обильного беловатого осадка. Декантированную смесь промывают петролейным эфиром 4 раза по 150 мл, промывные растворы объединяют и вакуумируют, собирая фракцию с т. кип. 118–122°C при 18 мм рт. ст. (по данным [397–400], 81–82°C при 9 мм рт. ст.) Выход пентафторфенилдихлорфосфина 47–48 г (59–60%).

Пентафторфенилдифторфосфин. В двухгорлой колбе емкостью 250 мл, снабженной обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой и газопроводящей системой, нагревают в токе аргона смесь 60 г (0,223 моль) пентафторфенилдихлорфосфина и 54 г (0,3 моль) свежевысушенной SbF_5 (примечание 1) в течение 2 ч при 150°C (примечание 2). Продукт реакции перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 125–135°C. Отгон вторично перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 129–130°C. Выход пентафторфенилдифторфосфина 37–38 г (70–72%).

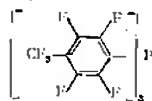
Пентафторфенилтетрафторфосфоран. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 50 мл загружают 30 г (0,127 моль) пентафторфосфина и 30 г (0,167 моль) свежевысушенной SbF_5 . Автоклав охлаждают до –120–100°C и порциями добавляют 10 г (0,141 моль) жидкого хлора (примечание 3). Автоклав закрывают, выдерживают при 20°C в течение 15 ч и нагревают 6 ч при 110°C. Затем охлаждают автоклав до –70°C, доводят давление и колбу до атмосферного и открывают. Реакционную смесь переносит в колбу емкостью 100 мл и перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 118–128°C. Отгон вторично перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 121–122°C. Выход пентафторфенилтетрафторфосфорана 24–25 г (69–72%).

Примечания

1. Высушивание SbF_5 проводят в сульфидной шахте при 90–100°C в течение 8 ч.

2. Началом реакции определяется появление черного осадка, индикаторной сульфидной реакции прекращается с разбавлением, поэтому в первый момент необходимо охлаждение ледяной баней.

3. При добавлении хлора к реакционной смеси наблюдается очень бурная реакция, поэтому обязательно необходимо глубокое охлаждение и добавление хлора небольшими порциями.



$C_{21}F_{31}P$

Мол. масса 682

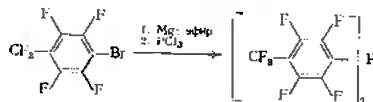
Трис(2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенил)фосфин — белое кристаллическое вещество. Растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 103—105°C [401].

Методы получения

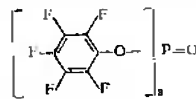
Трис(2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенил)фосфин получают взаимодействием PCl_3 с литиевым производным, получаемым из 2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилбензола и *n*-бутиллития (выход 48%) [401].

Предлагаемый метод основан на данных работы [401].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой с газоподводящей трубкой, загружают 13,8 г (0,1 моль) свежеперегнанной PCl_3 в 200 мл сухого эфира. В токе аргона при интенсивном перемешивании и температуре -20°C добавляют реактив Гриньяра, полученный из 89,1 г (0,3 моль) пентафтор-4-бромтолуола и 8,5 г (0,35 моль) магния в 200 мл эфира так, чтобы температура не поднималась выше -18°C. Смесь в этих условиях перемешивают 1 ч, затем поднимают температуру до 20°C и выдерживают 20 ч, после чего добавляют на смесь 600 г льда и 200 мл концентрированной HCl , экстрагируют эфиром (3 раза по 250 мл). Эфирный экстракт промывают 500 мл воды и сушат над $MgSO_4$. После отгонки эфира на роторном вакуум-испарителе остаток перекристаллизовывают из смеси пентан-бензол. Выход трис(2,3,5,6-тетрафтор-4-трифторметилфенил)фосфина 47—49 г (69—72%); т. пл. 103—105°C.



$C_{21}F_{33}O_4P$

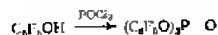
Мол. масса 596

Трис(пентафторфенил)фосфат — бесцветная жидкость. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 164—168°C при 1 мм рт. ст. [402].

Методы получения

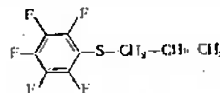
Трис(пентафторфенил)фосфат получают взаимодействием пентафторфенола с $POCl_3$ (выход 25%) [402]. Предлагаемый метод является видоизменением способа [402].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружают 165 г (0,9 моль) пентафторфенола и 46 г (0,3 моль) свежеиспеченной $POCl_3$. Смесь при умеренном перемешивании последовательно нагревают 3 ч при 70°C, 5 ч при 120°C и 6 ч при 170°C. Наблюдается выделение HCl , который нейтрализуют в отдельной колбе разбавленным водным раствором щелочи. Реакционную смесь перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 174—175°C при 2 мм рт. ст. Выход трис(пентафторфенил)фосфата 130—140 г (73—78%).

3-(ПЕНТАФТОРФЕНИЛТИО)ПРОПЕН-1



C_9F_5S

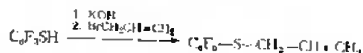
Мол. масса 240

3-(Пентафторфенилтио)пропен-1 — бесцветная жидкость. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 67—68°C при 20 мм рт. ст.

Методы получения

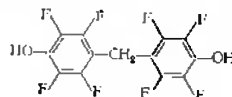
3-(Пентафторфенилтио)пропан-1 получают взаимодействием пентафторфенола с 3-бромпропаном-1 в водно-ацетоновом растворе (выход 70%)^{*}.

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой с противодавлением и хлоркальциевой трубкой, загружают 6,6 г (0,1 моль) KOH (содержание KOH в техническом продукте 85%) и 75 мл воды. Полученный раствор охлаждают до 2-6°C и прибавляют порциями 20 г (0,1 моль) пентафторфенола. Затем при перемешивании в 20°C в течение 0,5 ч прибавляют раствор 12,2 г (0,1 моль) 3-бромпропана-1 в 100 мл ацетона. Реакционную смесь перемешивают 1 ч, затем нагревают до 45-50°C и выдерживают при этой температуре 1,5 ч. Смесь выпаривают в 0,5 л воды и экстрагируют эфиром (3 раза по 150 мл). Эфирный экстракт сушат над MgSO_4 . После отгонки эфира на водяной бане остаток перегоняют в вакууме, отбрасывая фракцию с т. кип. 67-68°C при 20 мм рт. ст. Выход 3-(пентафторфенилтио)пропана-1 16,8 г (70%).

ОКТАФТОР-4,4'-ДИОКСИДIFЕНИЛМЕТАН (БИС(2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-4-ОКСИФЕНИЛ)МЕТАН)



$\text{C}_{12}\text{H}_2\text{F}_{10}\text{O}_2$

Моф. масса 344

Октафтор-4,4'-диоксидифенилметан — бесцветное кристаллическое вещество. Растворим в большинстве органических растворителей. Т. пл. 174-176°C.

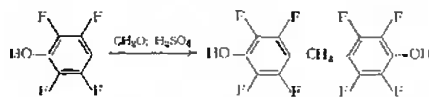
Методы получения

Октафтор-4,4'-диоксидифенилметан получают взаимодействием формальдегида с 2,3,5,6-тетрафторфенолом в среде концентрированной серной кислоты (выход 90%)^{**}.

* Метод предложен Г. Г. Фуринько.

** Метод предложен А. Г. Судиником.

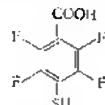
Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой с противодавлением и хлоркальциевой трубкой, загружают 10 г (0,3 моль) параформа и 60 мл H_2SO_4 (d 1,83). Смесь охлаждают до 0-5°C и прибавляют раствор 50 г (0,3 моль) 2,3,5,6-тетрафторфенола в 80 мл H_2SO_4 (d 1,83) с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 5°C (примерно в течение 1 ч). Реакционную смесь перемешивают в течение 15 ч и выпаривают в 300 мл дистиллированной воды. Остаток отфильтровывают, промывают водой (3 раза по 100 мл), сушат на воздухе. Получают 50 г светло-коричневого осадка (т. пл. 169-172°C).

Осадок помещают в круглодонную колбу емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником, добавляют 700 мл бензола и 20 г активированного угля, кипятят 0,5 ч, отфильтровывают и отгоняют бензол на роторном вакуум-испарителе. Остаток перекристаллизовывают из бензола. Выход октафтор-4,4'-диоксидифенилметана 46 г (90%); т. пл. 174-176°C.

2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-4-МЕРКАПТОБЕНЗОИННАЯ КИСЛОТА



$\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4\text{O}_2\text{S}$

Моф. масса 226

2,3,5,6-Тетрафтор-4-меркаптобензойная кислота — светло-желтое кристаллическое вещество с характерным запахом тиофенола. Растворима в большинстве органических растворителей. Т. пл. 156-158°C [328]; pK_a 1,67; 3,36 [359].

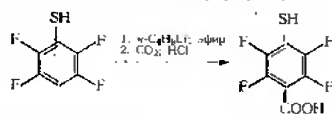
Методы получения

2,3,5,6-Тетрафтор-4-меркаптобензойную кислоту получают реакцией *n*-бутиллития с 2,3,5,6-тетрафтортиофенолом и тетрагидрофураном с последующей карбонилизацией продукта реакции (выход 76,5%) [328], а также взаимодействием *n*-бутиллития с 2,3,5,6-тетрафторбензойной кислотой с последующим действием серы (выход 68,7%) [328].

Предлагаемый метод основан на данных работы [328].

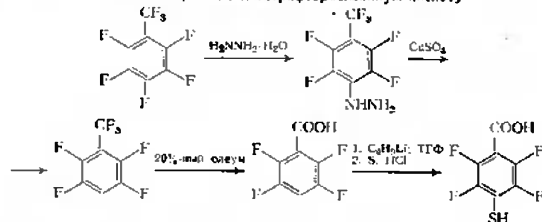
Описание синтеза

1. Синтез через 2,3,5,6-тетрафтортиртофенол



В четырехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, термометром, барбитером и капельной воронкой с противодавлением и хлоркальциевой трубкой, загружают 2,8 г (0,4 моль) мелконарезанного лития и 150 мл гексана. В токе аргона (пыль азота) при перемешивании добавляют при 20°C 54,8 г (0,4 моль) *n*-бутилбромида. Через 0,5 ч прибавляют 360 мл абсолютного эфира и охлаждают до -70°C. По каплям в течение 45 мин добавляют раствор 72,8 г (0,4 моль) 2,3,5,6-тетрафтортиртофенола в 100 мл абсолютного эфира и выдерживают при этой температуре 0,5 ч. Затем пропускают ток двуокиси углерода в течение 4 ч при -70°C, после чего при повышенном токе CO₂ температуру раствора медленно (примерно за 1 ч) повышают до 20°C. К смеси добавляют 250 мл 7 н. HCl, органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром (3 раза по 200 мл). Эфирный экстракт и органический слой объединяют и сушат над MgSO₄. После отгонки растворителей на роторном вакуум-испарителе остаток перекристаллизовывают из петroleйного эфира (с т. кип. 70–100°C). Выход 2,3,5,6-тетрафтор-4-меркаптобензойной кислоты 61–63 г (67–69%); т. пл. 156–158°C.

II. Синтез через 2,3,5,6-тетрафторбензойную кислоту



4-Гидразиногептафтортолуол. В круглодонную колбу емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружают 236 г (1 моль) октафтортолуола, 100 г (2 моль) гидразингидрата (99%-ного) и 600 мл углевого спирта. Смесь кипятят 6 ч и выливают в 3 л воды. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из

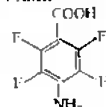
водного спирта. Выход 4-гидразиногептафтортолуола 203–215,8 г (82–87%); т. пл. 84°C.

а,а,а,2,3,5,6-Гептафтортолуол. В длиннгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником, загружают 198,4 г (0,8 моль) 4-гидразиногептафтортолуола, 250 г (1 моль) SiO₂ и 300 мл воды. Смесь кипятят в течение 5 ч, затем обратный холодильник заменяют насадкой для перегонки с паром и ведут перегонку с паром до объема отгона 1 л. Нижний органический слой отделяют, сушат над MgSO₄ и перегоняют, отбирая фракцию с т. кип. 111–112°C. Выход а,а,а,2,3,5,6-гептафтортолуола 122 г (70%); по данным работы [328] т. кип. 111–112°C.

2,3,5,6-Тетрафторбензойная кислота. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 109 г (0,5 моль) а,а,а,2,3,5,6-гептафтортолуола, 100 мл 20% водного раствора и 0,2 г V₂O₅. Смесь при перемешивании нагревают на масляной бане при 140°C в течение 5 ч, охлаждают и осторожно порциями прибавляют к 0,5 кг воды. Экстрагируют эфиром (5 раз по 100 мл), эфирный экстракт сушат над MgSO₄. После отгонки растворителей на роторном вакуум-испарителе остаток перекристаллизовывают из смеси толуол-петroleйный эфир (с т. кип. 70–100°C) (1:1). Выход 2,3,5,6-тетрафторбензойной кислоты 87,3 г (90%); т. пл. 152–154°C.

2,3,5,6-Тетрафтор-4-меркаптобензойная кислота. В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой с противодавлением и хлоркальциевой трубкой, загружают 2,1 г (0,3 моль) мелконарезанного лития и 150 мл абсолютного гексана. При перемешивании в 20°C в токе аргона добавляют 41,1 г (0,3 моль) *n*-бутилбромида. Смесь выдерживают 0,5 ч, добавляют 350 мл абсолютного тетрагидрофурана, охлаждают до -70°C и добавляют раствор 29,1 г (0,15 моль) 2,3,5,6-тетрафторбензойной кислоты в 100 мл тетрагидрофурана в течение 0,5 ч. При этой температуре прибавляют 4,8 г (0,15 моль) мелконарезанной серы и при -70°C смесь перемешивают 24 ч. Затем добавляют 350 мл 6 н. соляной кислоты, органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты объединяют и сушат над MgSO₄. После отгонки растворителей на роторном вакуум-испарителе остаток перекристаллизовывают из петroleйного эфира с т. кип. 70–100°C. Выход 2,3,5,6-тетрафтор-4-меркаптобензойной кислоты 23,7 г (70%); т. пл. 156–158°C.

2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-4-АМИНОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА



C₆H₂F₄NO₂

Мол. масса 200

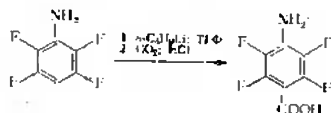
2,3,5,6-Тетрафтор-4-аминобензойная кислота — белое кристаллическое вещество, ограниченно растворима в большинстве органических растворителей, хорошо — в эфире и тетрагидрофуране, т. пл. 182—184 °С. [328].

Методы получения

2,3,5,6-Тетрафтор-4-аминобензойную кислоту получают реакцией *n*-бутилата с 2,3,5,6-тетрафторанилином в тетрагидрофуране с последующей карбонизацией продукта реакции (выход 36,9%) [328].

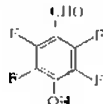
Предлагаемый метод основан на данных работы [328].

Описание синтеза



В четырехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, термометром, барботером и каплевой воронкой с пропусканием в нее хлоркальциевой трубой, загружают 2,1 г (0,3 моль) мелкондрезанного лития и 250 мл абсолютного гексана. В ту же колбу при перемешивании и 20 °С добавляют 41,1 г (0,3 моль) *n*-бутилбромида. Через 0,5 ч добавляют 300 мл абсолютного тетрагидрофурана. Раствор охлаждают до -70 °С, медленно, в течение 0,5 ч добавляют 16,5 г (0,1 моль) 2,3,5,6-тетрафторанилина (см. [16, с. 192]) и 40 мл безводного тетрагидрофурана и выдерживают при этой температуре 3 ч. Затем при этой же температуре в течение 4 ч пропускают ток CO₂. Температуру смеси медленно, в течение 1 ч или испаряющим пропусканием CO₂ повышают до 20 °С, добавляют 250 мл 3 н. HCl. Органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром (3 раза по 100 мл). Экстракты сушат над MgSO₄. После отгонки растворителя на роторном вакуум-испарителе остаток перекристаллизовывают из бензола. Выход 2,3,5,6-тетрафтор-4-аминобензойной кислоты 8,5—9 г (40,7—43%); т. пл. 182—181 °С.

2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-4-ОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИД



C₆H₂F₄O₂

Мол. масса 194

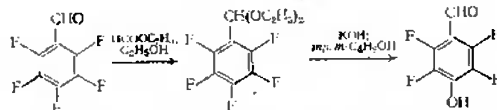
2,3,5,6-Тетрафтор-4-оксibenзальдегид — белое кристаллическое вещество. Растворим в обычных органических растворителях, т. пл. 136—137 °С. [358].

Методы получения

2,3,5,6-Тетрафтор-4-оксibenзальдегид получают взаимодействием диниацетата пентафторбензальдегида с KOH в *трет*-бутиловом спирте (выход 68%) [358].

Предлагаемый метод основан на данных работы [358].

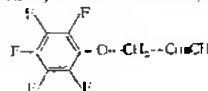
Описание синтеза



Диниацетат пентафторбензальдегида. В круглодонную колбу емкостью 0,5 л, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружают 78,1 г (0,4 моль) пентафторбензальдегида, 59,2 г (0,8 моль) ортомуравьиного эфира, 70 мл безводного этилового эфира и 0,3 мл концентрированной HCl. Смесь кипятят 0,5 ч, охлаждают, нейтрализуют 3 г K₂CO₃. Этиловый спирт и этилформиат отгоняют на роторном вакуум-испарителе, остаток разбавляют 250 мл воды и экстрагируют эфиром (3 раза по 150 мл). Эфирный экстракт сушат над MgSO₄. После отгонки растворителя на водяной бане остаток перегоняют в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 65—66 °С при 2—3 мм рт. ст. Выход диниацетата пентафторбензальдегида 97,2 г (90%); *n*_D²⁰ 1,4217.

2,3,5,6-Тетрафтор-4-оксibenзальдегид. В круглодонную колбу емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружают 81 г (0,3 моль) диниацетата пентафторбензальдегида, 42 г (0,75 моль) KOH и 400 мл *трет*-бутилового спирта. Реакционную смесь кипятят 1,5 ч, охлаждают, добавляют 400 мл воды и отгоняют водный раствор *трет*-бутилового спирта (примерно 550 мл). Остаток подкисляют 250 мл 6 н. HCl и экстрагируют эфиром (4 раза по 150 мл). Эфирный экстракт сушат над MgSO₄. После отгонки растворителя на роторном вакуум-испарителе остаток перекристаллизовывают из CCl₄. Выход 2,3,5,6-тетрафтор-4-оксibenзальдегида 46,6 г (80%); т. пл. 136—137 °С.

(ПРОПИН-2-ИЛ-1)ПЕНТАФТОРФЕНИЛОВАЯ ЭФИР



C₉H₂F₅O

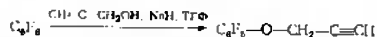
Мол. масса 222

(Пропил-2-ил-1)пентафторфениловый эфир — бесцветная жидкость с неприятным запахом. Растворим в обычных органических растворителях. Т. кип. 57°C при 11 мм рт. ст. [311].

Методы получения

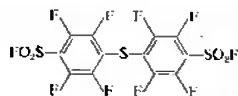
(Пропил-2-ил-1)пентафторфениловый эфир получают взаимодействием пропаргидного спирта с гексафторбензолом в тетрагидрофуране в присутствии гидроксида натрия (выход 57,8%) [311].

Описание синтеза



В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой с противодавлением, загружают 28 г (0,5 моль) пропаргидного спирта, 150 мл сухого тетрагидрофурана и 12 г (0,5 моль) гидроксида натрия. Смесь перемешивают 0,5 ч, прибавляют еще 150 мл тетрагидрофурана. Затем в течение 15 мин добавляют 93 г (0,5 моль) гексафторбензола с такой скоростью, чтобы смесь равномерно кипела (примерно в течение 15 мин). Добавляют еще 100 мл тетрагидрофурана и кипятят 5 мин. Реакционную смесь выливают в 600 мл воды и экстрагируют эфиром (4 раза по 150 мл). Эфирный экстракт сушат над MgSO_4 . После отгонки эфира на водяной бане остаток перегоняют в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 56—57°C при 11 мм рт. ст. Выход (пропил-2-ил-1)пентафторфенилового эфира 83 г (75%).

ДИФТОРАНГИДРИД 4,4'-ТИБИС(ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ)



$\text{C}_{12}\text{F}_{10}\text{O}_4\text{S}_4$

Мол. масса 494

Дифторангидрид 4,4'-тибис(тетрафторбензолсульфокислоты) — кристаллическое вещество светло-желтого цвета. Растворим в обычных органических растворителях. Т. пл. 116,5—118°C [338].

Методы получения

Дифторангидрид 4,4'-тибис(тетрафторбензолсульфокислоты) получают реакцией пентафторбензолсульфогликолата с гипосульфитом натрия в диметилформамиде (выход 54%) [338].

Предлагаемый метод основан на данных работы [338].

Описание синтеза



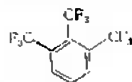
В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и хлоркальциевой трубкой, загружают 25 г (0,1 моль) пентафторбензолсульфогликолата, 37,2 г (0,15 моль) гипосульфита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и 150 мл сухого диметилформамида. Смесь перемешивают при 20°C в течение 2 ч, выливают в 700 мл воды, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой (2 раза по 150 мл), сушат и перекристаллизовывают из водного спирта. Выход дифторангидрида 4,4'-тибис(тетрафторбензолсульфокислоты) 19,8 г (60%); т. пл. 117—118°C.

Соединения ароматического ряда, содержащие атомы фтора в боковой цепи

При подготовке этого раздела авторы стремились возможно более полно представить препаративные методы получения основных типов новых фторсодержащих ароматических и гетероциклических соединений, содержащих заместители различной электронной природы.

В начале раздела приведены методики синтеза производных бензола, содержащих несколько трифторметильных групп, затем соединений, содержащих наряду с трифторметильными группами один или несколько других заместителей, а также более сложные фторсодержащие заместители. Завершает раздел описание методов синтеза гетероциклических систем со фторированными заместителями различных типов.

1,2,3-ТРИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)БЕНЗОЛ



$C_9H_3F_9$

Мол. масса 282

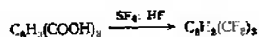
1,2,3-Трис(трифторметил)бензол — бесцветное кристаллическое вещество. Хорошо растворим в органических растворителях, перистормин в воде. Т. пл. 28,5—29°C; т. кип. 162—163°C при 760 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,3786 [403].

Методы получения

1,2,3-Трис(трифторметил)бензол получают фторированием 1,2,3-бензолтрикарбонной кислоты SF_6 в растворе безводного HF (выход 71%) [403].

Предлагаемая методика является видоизменением способа [403].

Описание синтеза



Во вращающийся автоклав из нержавеющей стали емкостью 140 мл, снабженный игельчатим вентилем, помещают 16 г

(0,076 моль) 1,2,3-бензолтрикарбонной кислоты. Автоклав закрывают, вакуумируют до остаточного давления 1 мм рт. ст., охлаждают жидким азотом (примечание 1) и конденсируют через вентиль 100 г 85%-ной (0,8 моль 100%-ной) SF_6 (примечание 2) и 45 мл (2,25 моль) безводного HF . Вентиль закрывают, автоклав нагревают 120 ч при 300°C, охлаждают и выпускают газообразные продукты реакции (SOF_2 , HF , избыток SF_6) в ловушку со щелочью. Для более полного удаления HF автоклав нагревают на водяной бане 30 мин при 25—30°C. Затем автоклав охлаждают, открывают, осторожно выносят 25 мл 25%-ного водного раствора NH_3 , закрывают и нагревают 1,5 ч при 150—170°C (примечание 3). После охлаждения автоклав открывают, переносят содержимое в колбу для перегонки с водяным паром и перегоняют. 1,2,3-Трис(трифторметил)бензол эстрагируют из дистиллята эфиром (3 раза по 100 мл), экстракт сушат над Na_2SO_4 , эфир отгоняют и продукт перегоняют. Выход 20 г (93%); т. пл. 28,5—29°C, т. кип. 162—163°C при 760 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3786 [403].

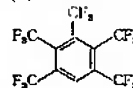
Примечания

1. Автоклав можно охлаждать смесью сухого льда и хлороформа. В этом случае конденсирующийся газ в автоклаве идет несколько медленнее.

2. SF_6 получают по методу [16, с. 19]. Вследствие наличия примесей SO_2F_2 и HF ее содержание в техническом продукте составляет 85—90%. Для отбора необходимого количества SF_6 с ее загрузкой в автоклав удобно пользоваться обычной резиновой камерой от спертинного мяча. Камера, предварительно просушка сухим азотом и выветривая, закрывают на баллоне SF_6 , инициаль камера докрывают азотом. После вакуумирования и охлаждения автоклава вентиль закрывают, присоединяют к нему камеру с SF_6 , и, сняв замок на внешней камере, постепенно открывают вентиль. Газообразная SF_6 быстро конденсируется в автоклаве, после чего вентиль пережигают. Затем с помощью короткой толкателем вакуумной трубки присоединяют к вентилю автоклава предварительно выветрившую ловушку (содержащую на положительном фазовом равновесии около 100 мл, от которого отгоняют азот, а на горячую надают вакуумную трубку). В ловушку забирают необходимое количество жидкого безводного HF и осторожно открывают вентиль. При этом HF заливается в автоклав, после чего вентиль пережигают.

3. При обработке продуктами реакции водным раствором NH_3 фторангидриды бензолтрикарбонной кислоты (продукты неполного фторирования) образуют летучие кислоты. 1,2,3-Трис(трифторметил)бензол легко отделяется от последних перегонкой с водяным паром (при этом кислота остается в перегонной колбе) или экстракцией бензолом, в котором кислота нерастворима.

ПЕНТАКИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)БЕНЗОЛ



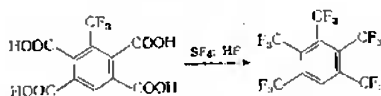
$C_{11}H_5F_{15}$

Мол. масса 418

Пентакис(трифторметил)бензол — бесцветное кристаллическое вещество. Хорошо растворим в органических растворителях, перистормин в воде. Т. пл. 55—56°C [404].

Пентакс(трифторметил)бензол получают фторированием 1-трифторметил-2,3,5,6-бензотетракарбоновой кислоты SF_6 в растворе безводного HF (выход 53%) [404].

Описание синтеза



Во взвешивающей автоклаве из нержавеющей стали емкостью 100 мл, снабженной иглолитым вентилем, помещают 4,5 г (0,014 моль) 1-трифторметил-2,3,5,6-бензотетракарбоновой кислоты (см. с. 234). Автоклаву закрывают, вакуумируют до остаточного давления 1 мм рт. ст., охлаждают жидким азотом (см. примечание 1 на с. 227) и конденсируют через пентиль 35 г 85%-ной (0,43 моль 100%-ной) SF_6 и 15 г (0,75 моль) безводного HF (см. примечания на с. 152). Автоклав нагревают 50 ч при 300°C и 50 ч при 330°C. После охлаждения газообразные продукты реакции вытесняют в ловушку со щелочью и удаляют HF нагреванием автоклава в течение 30 мин при 25–30°C. Автоклав открывают, осторожно добавляя 25 мл 25%-ного водного раствора NH_3 , закрывают и нагревают 2 ч при 150–170°C. Продукты реакции переносят в колбу для перегонки с водяным паром и перегоняют. Дистиллят экстрагируют эфиром (3 раза по 20 мл), эфирные вытяжки сушат над Na_2SO_4 . После удаления эфира продукт перекристаллизовывают из пентана. Выход пентакс(трифторметил)-бензола 3,1 г (53%); т. пл. 56–58°C [404].

n-МЕТИЛБЕНЗОТРИФТОРИД



$C_8H_7F_3$

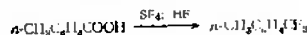
Мол. масса 160

n-Метилбензотрифторид — бесцветная жидкость. Хорошо растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т. кип. 130°C [405, 406]; n_D^{20} 1,4276 [405].

Методы получения

n-Метилбензотрифторид получают фторированием n-толуиловой кислоты SF_6 в растворе безводного бензола (выход 12%) [405] или безводного HF (выход 80%) [406].

Предлагаемый метод является видоизменением способа [406].



В автоклав из нержавеющей стали емкостью 100 мл, снабженный иглолитым вентилем, помещают 13,6 г (0,1 моль) n-толуиловой кислоты. Автоклав закрывают крышкой с прокладкой из фторопласта 4, охлаждают жидким азотом (см. примечание 1 на с. 227), вакуумируют до остаточного давления 1 мм рт. ст. и конденсируют через пентиль 31,8 г 85%-ной (0,25 моль 100%-ной) SF_6 и 20 г (1 моль) безводного HF (см. примечания на с. 152). Автоклав нагревают 5 ч при 120°C и 5 ч при 140°C, охлаждают и вытесняют через пентиль газообразные продукты реакции (SO_2F_2 , HF, избыток SF_6) в ловушку со щелочью. Затем автоклав открывают, содержимое выливают на лед в сосуд из полиэтилена. Органический слой экстрагируют эфиром (2 раза по 80 мл), эфир отгоняют и остаток кипятят 0,5 ч со 100 мл 10%-ного водного раствора KOH. n-Метилбензотрифторид отгоняют из щелочного раствора с водяным паром, извлекают из дистиллята эфиром (2 раза по 50 мл), экстракт сушат над $MgSO_4$, эфир отгоняют и продукт перегоняют при атмосферном давлении. Выход n-метилбензотрифторида 12,8 г (80%); т. кип. 130°C; n_D^{20} 1,4276 [405].

n-БРОМБЕНЗОТРИФТОРИД



$C_7H_4BrF_3$

Мол. масса 225

n-Бромбензотрифторид — бесцветная жидкость. Хорошо растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т. кип. 154–155°C [407], 160–160,5°C при 745 мм рт. ст. [408], 153–155°C при 760 мм рт. ст. [409]; n_D^{20} 1,4705 [407, 409], 1,4710 [408]; d_4^{20} 1,607 [407], d_4^{25} 1,614 [408].

Методы получения

n-Бромбензотрифторид получают детактированием 4-бром-3-аминобензотрифторида, образующегося при бромировании 3-аминобензотрифторида (выход 40–67% в зависимости от используемого растворителя) [407]; бромированием n-нитротолуола с последующим фторированием трибромметилевого производного SnF_4 восстановлением нитрогруппы и замной аминотрупы на атом брома (общий выход 51%) [408]; бромированием n-бромтолуола с последующим фторированием n-бромбензотрибромидом SbF_5 (общий выход 57%) [409], а также фторированием n-бромбензойной кислоты SF_6 в растворе безводного HF [406].

Ниже приведены два варианта методов получения n-бромбензотрифторида, основанные на способах [406, 409].

Описание синтеза

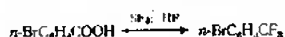
1. Фторирование п-бромбензотрибромида



п-Бромбензотрибромид. В фторидный реактор емкостью 2 л, снабженный мешалкой, обратным холодильником (примечание 1) и капельной воронкой, помещают 256 г (1,5 моль) п-бромтолуола. Реактор нагревают на масляной бане до 120–130°C и при размешивании и освещении лампой (150 Вт) прибавляют по каплям 720 г (4,5 моль) брома. В процессе бромирования температуру реакционной смеси в течение 3–4 ч повышают до 210°C. Закончив прибавление брома, размешивают содержимое реактора при этой температуре еще 10–15 мин. Реакционную смесь охлаждают, выливают в фторированную чашку и оставляют в вытяжном шкафу на 12 ч, где она затвердевает в кристаллическую массу. Продукт кристаллизуют на камени. Выход п-бромбензотрибромида 398 г (65%); т. пл. 79–80°C [409].

п-Бромбензотрибромид. В колбу Вюрца из стекла «спирекс» емкостью 250 мл, снабженную термометром и длинным воздушным холодильником, соединенным с охлаждаемым приемником, помещают 125 г (0,3 моль) п-бромбензотрибромида и 72 г (0,4 моль) прокаленной SbF_5 (примечание 2). Массу перемешивают, встряхивая колбу рукой. Смесь осторожно нагревают пламенем горелки до расплавления и начала экзотермической реакции, после чего нагревают еще 10–15 мин так, чтобы смесь кипела, но не отгонялась, а затем отгоняют продукт фторирования. Содержимое приемника смешивают с 200 мл 20%-ной HCl и извлекают органический слой эфиром (2 раза по 250 мл). Эфирные экстракты промывают от солей сурьмы 6–7 раз 20%-ной HCl (примечание 3), водой, затем 5%-ным раствором Na_2CO_3 , водой и сушат над MgSO_4 . Эфир отгоняют, продукт перегоняют, разливая колонку (10 см), заполненную стеклянными спиралями. Выход п-бромбензотрибромида 49 г (72%); т. кип. 153–155°C при 760 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4730 [409].

II. Фторирование п-бромбензойной кислоты



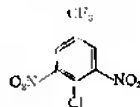
В автоклав из нержавеющей стали емкостью 300 мл, снабженный игольчатым вентилем, помещают 30 г (0,15 моль) п-бромбензойной кислоты. Автоклав закрывают крышкой с прокладкой из фторопласта-4, охлаждают жидким азотом (см. примечание 1 на с. 227), вакуумируют до остаточного давления 1 мм рт. ст. и конденсируют через вентиль 71 г 85%-ной (0,56 моль 100%-ной) SF_6 и 30 г (1,5 моль) HF (см. примечания на с. 152). Вентиль закрывают,

вытесняют избыток фтора 2 ч при 100°C, затем охлаждают и выпускают через вентиль в ловушку со щелочным газообразным продуктом реакции (SOF_2 , HF и избыток SF_6). Содержимое автоклава выливают на лед, вытекают эфиром (2 раза по 100 мл), промывают 5%-ным раствором NaOH , водой и сушат над MgSO_4 . Эфир отгоняют и остаток перегоняют. Выход п-бромбензотрибромида 27,7 г (82%); т. кип. 154–156°C при 760 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4730.

Примечания

1. Холодильник через скотинг-пуму, заполненный концентрированной H_2SO_4 , соединен с системой склянок для поглощения выделяющегося HBr .
2. SbF_5 является сильным окислителем. В автоклаве с этой массой нельзя пользоваться слоем толщиной 7–8 мм металлической SbF_5 (марки «М») и нагревать 30 мин при 200–250°C; на электроплитке через избыточную сетку, непрерывно перемешивая и растворяя образующиеся продукты, можно додерживать температуру кипения SbF_5 (т. пл. 292°C). Чашку охлаждают в жидкостной бане P_2O_5 . Через использованную SbF_5 вытекают растворы.
3. Эфирный раствор прогоняют от солей сурьмы до прекращения образования мути при выливании в воду 3–5 мл промывочного солянокислого раствора.

4-ХЛОР-3,5-ДИНИТРОБЕНЗОТРИФТОРИД



Мол. масса 270,5

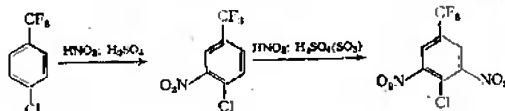
4-Хлор-3,5-динитробензотрифторид — кристаллическое вещество желтого цвета. Растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т. пл. 58°C [410], 57–59°C [411].

Методы получения

4-Хлор-3,5-динитробензотрифторид получают последовательным нитрованием п-хлорбензотрифторида нитрующей смесью из концентрированных HNO_3 в H_2SO_4 , а затем HNO_3 в присутствии олеума [410, 411].

Предлагаемый метод является модифицированным способом [410].

Описание синтеза



4-Хлор-3-нитробензотрифторид. В четырехгорлый реактор емкостью 700 мл, снабженный мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 150 мл 94%-ной (2,7 моль 100%-ной) H_2SO_4 . При размешивании и охлаждении прибавляют 74 мл 98%-ной (1,73 моль 100%-ной) HNO_3 . К полученной пастообразной смеси при интенсивном перемешивании и температуре 40—45°C прибавляют по каплям 300 г (1,66 моль) *n*-хлорбензотрифторида [16, с. 262] (примечание 1). После окончания прибавления *n*-хлорбензотрифторида содержимое реактора размешивают 3 ч при 40—45°C, охлаждают и перекладывают в десятилитровую воронку. Нижний слой, представляющий собой отработанную нитросмесь, после отстаивания отделяют. Верхний органический слой смешивают с таким количеством эфира, чтобы образовавшийся раствор имел плотность <1, и промывают водой, 0,5%-ным раствором Na_2CO_3 , водой до нейтральной реакции и сушат над Na_2SO_4 . Эфир отгоняют, продукт перегоняют в вакууме. Выход 4-хлор-3-нитробензотрифторида 345—355 г (92—96%); т. кип. 113—115°C при 20 мм рт. ст. (примечание 2).

4-Хлор-3,5-динитробензотрифторид. В четырехгорлый реактор емкостью 100 мл, снабженный мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 8 мл 98%-ной (0,185 моль 100%-ной) HNO_3 и при охлаждении и размешивании постепенно прибавляют 33,5 мл 22%-ного oleum. Затем при интенсивном перемешивании прибавляют по каплям 22,5 г (0,1 моль) 4-хлор-3-нитробензотрифторида. Смесь постепенно нагревают до 110—115°C и перемешивают при этой температуре 3 ч. После охлаждения массу выливают на лед, вылавливе кристаллы отфильтровывают, тщательно промывают водой, отжимают и сушат. Выход 4-хлор-3,5-динитробензотрифторида 23,5 г (87%); т. пл. 51—54°C (примечание 3).

Примечания

1. Реакция нитрования идет с выделением большого количества тепла, поэтому температуру во время процесса регулируют, загружая охлажденный реактор и контролируя процесс с помощью *n*-хлорбензотрифторида.
2. 110 г 2-хлорбензотрифторида; т. кип. 4-хлор-3-нитробензотрифторида 81—83°C при 1 мм рт. ст., 91—95°C при 10 мм рт. ст. [410], 110—111°C при 12 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4889 [412].
3. Этот продукт можно применять для большинства синтезов. Его можно еще перекристаллизовать из нитрата с пл. 58°C [410].

o-ТРИФТОРМЕТИЛБЕНЗАЛДЕГИД



Мол. масса 174

o-Трифторметилбензалдегид — бесцветная жидкость. Хорошо растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Лег-

ко окисляется на воздухе до *o*-трифторметилбензойной кислоты. Т. кип. 64—65°C при 14 мм рт. ст. [413], 70°C при 16 мм рт. ст. [414].

Методы получения

o-Трифторметилбензалдегид получают хлорированием *o*-ксилола с последующим фторированием безводным HF [413, 415] и гидролизом концентрированной H_2SO_4 (общий выход 20—30%) [413].

Предлагаемый метод является усовершенствованием способа [415].

Описание синтеза



***o*-Дихлорметилбензотрихлорид.** В четырехгорлый кварцевый реактор на олифах емкостью 300 мл, снабженный мешалкой, термометром, барботером и обратным холодильником со световым излучателем, который заполнен концентрированной H_2SO_4 и присоединен к системе для поглощения HCl , помещают 106 г (1 моль) *o*-ксилола. Содержимое реактора нагревают до 40°C и при УФ-облучении (примечание 1) начинают пропускать хлор. Вначале процесс хлорирования протекает с выделением тепла, за счет которого реакционная смесь достаточно разогревается до 60—75°C. Продолжают хлорирование при этой температуре, пока не закончится основная экзотермическая реакция, а затем, непрерывно пропуская хлор, температуру постепенно повышают до 150°C. Хлорирование ведут до увеличения массы на 276 г (примечание 2). Избыток хлора удаляют в вакууме водоструйного насоса, затем сырой продукт переносят в колбу Кляйзена и перегоняют в вакууме. Выход *o*-дихлорметилбензотрихлорида 222 г (80%); т. кип. 160—162°C при 20 мм рт. ст., т. пл. 48—50°C (примечание 3).

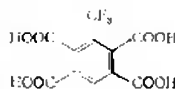
***o*-Дифторметилбензотрифторид.** В колбу Вюрца емкостью 0,5 л, снабженную термометром, длинным изогнутым холодильником и охлаждаемым приемником, помещают 170 г (0,86 моль) *o*-дихлорметилбензотрихлорида, 270 г (15 моль) свежепрокаленного SbF_5 (см. примечание 2 на с. 231) и хорошо перемешивают от руки. Колбу слегка подогревают пламенем горелки до начала экзотермической реакции, по окончании которой кипятят еще 13 мин, а затем реакционную смесь перегоняют, собирая отгон с т. кип. до 180°C. Продукт фторирования обрабатывают 200 мл 20%-ной HCl и извлекают эфиром (3 раза по 200 мл). Эфирный экстракт промывают 20%-ной HCl (см. примечание 3 на с. 231), водой, 5%-ным раствором Na_2CO_3 , водой и сушат над $MgSO_4$. Растворитель отгоняют из колбы с елочным дефлегматором (20 см), остаток перегоняют, используя колонку (10 см) с насадкой из стеклянных шаров. Выход *o*-дифторметилбензотрифторида 92 г (76%); т. кип. 143—145°C; n_D^{20} 1,4195 [415].

o-Трифторметилбензальдегид. В титановую колбу емкостью 300 мл, снабженную титановой мешалкой, кварцевым обратным холодильником со счетчиком пузырьков, заполненным концентрированной H_2SO_4 и медной пылью для термометра, помещают 92 г (0,47 моль) *o*-дифторметилбензотрифторида и 148 мл H_2SO_4 (d 1,84). Постепенно, при размешивании в течение 30 мин температуру реакционной смеси доводят до 75°C, а затем в течение 1 ч — от 75 до 95°C, не допуская перегрева (примечание 4). Нагревание продолжают до окончания выделения HF , примерно 2 ч. После охлаждения реакционную смесь выливают на лед, игонируют альдегид с водяным паром и экстрагируют эфиром (3 раза по 150 мл). Эфирный экстракт примативают 20%-ным водным раствором K_2CO_3 , затем водой и сушат над $MgSO_4$. Эфир отгоняют из колбы с естественным дефлегматором (20 см), продукт перегоняют в токе азота до остаточного остатка хлорола и нити. Выход *o*-трифторметилбензальдегида 60 г (81%); т. кип. 60—62°C при 20 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4655 (примечание 5).

Примечания

1. Для облечения реактора в процессе хлорирования использовались лампы ОКН-11.
2. При хлорировании *o*-хлорбензола вначале образуется *o*-хлорметилбензотрихлорид с т.пл. 82—84°C. Полученную жидкую реакционную смесь по мере хлорирования начинает кристаллизоваться. При дальнейшем пропускании хлора масса смеси становится более вязкой вследствие образования жидкой азотсодержащей смеси нитрилов и гидрохлоридов. После того как процесс хлорирования закончится, содержащая реактор смесь затвердевает.
3. По литературным данным: т.пл. 53—54°C (из спирта); т. кип. 278—280°C (в вакуумном остатке) [10].
4. Перегрев реакционной смеси даже на несколько градусов приводит к осмыслению с резким уменьшением выхода *o*-трифторметилбензальдегида.
5. *o*-Трифторметилбензальдегид хранят в темных емкостях в атмосфере сухого азота, избегая контакта с водой.

1-ТРИФТОРМЕТИЛ-2,3,5,6-БЕНЗОЛТЕТРАКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА



$C_6H_2F_3O_4$

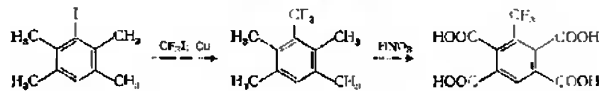
Мол. вес 322

1-Трифторметил-2,3,5,6-бензолтетракарбонная кислота — бесцветное кристаллическое вещество. Растворима в эфире, плохо растворима в воде. Т.пл. 280—281°C [404].

Методы получения

1-Трифторметил-2,3,5,6-бензолтетракарбонную кислоту получают замесной атакой воды в автоклаве на трифторметилбензальдегид с последующим окислением метильных групп азотной кислотой (общий выход 58%) [404].

Описание синтеза



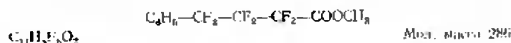
2,3,5,6-Тетраметилбензотрифторид. Во вращающийся автоклав из нержавеющей стали емкостью 300 мл, снабженный обратным вентилем, помещают 30 г (0,115 моль) нодуrola [417, 418], 20 г порошка меди, 10 г бромовой пудры (примечание 1) и 150 мл свежеперегнанного диметилформамида. Автоклав закрывают крышкой с прокладкой из фторопласта-4, охлаждают жидким азотом (см. примечание 1 на с. 227), вакуумируют до остаточного давления 1 мм рт. ст. и конденсируют через вентиль из резиновой камеры для спиртового мяча 40 г (0,2 моль) трифторидометана. Вентиль перекрывают и автоклав нагревают 50 ч при 150°C. После охлаждения газообразные продукты выпускают через вентиль, автоклав открывают, отфильтровывают порошок меди и промывают его на фильтре диметилформамидом. Фильтрат заливают на смесь 100 г льда и 200 мл воды. Выпавший продукт отфильтровывают, сушат и перегоняют в вакууме, собирая фракцию, с т. кип. 62—63°C при 1 мм рт. ст. Выход 2,3,5,6-тетраметилбензотрифорида 15 г (65%); т. пл. 37—38°C (из пентана) (примечание 2).

1-Трифторметил-2,3,5,6-бензолтетракарбонная кислота. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 300 мл помещают 5 г (0,025 моль) 2,3,5,6-тетраметилбензотрифорида, 100 мл 25%-ной (0,5 моль, 100%-ной) HNO_3 и нагревают 15 ч при 170°C. После охлаждения доводят давление до атмосферного, автоклав открывают и продукт экстрагируют эфиром (3 раза по 60 мл). Эфир отгоняют, остаток растворяют в 100 мл 6%-ного водного раствора KOH , насыщают на кипящей водяной бане и добавляют порциями при размешивании твердый $KMnO_4$ до прекращения исчезновения фиолетовой окраски. Избыток $KMnO_4$ разрушают, добавляя 5 мл метилового спирта. Раствор отфильтровывают от MnO_2 , осадок промывают на фильтре кипящей водой. Фильтрат подкисляют 35%-ной HCl до кислой реакции по зонту, упаривают до объема 30 мл, выпавший после охлаждения продукт отфильтровывают, промывают ледяной водой, сушат и кристаллизуют из воды. Выход 1-трифторметил-2,3,5,6-бензолтетракарбонной кислоты 7,1 г (89%); т.пл. 280—281°C [404].

Примечания

1. В качестве бромовой пудры применяется продажный порошок, изготовленный для окисления бромовой кислотой.
2. Тетраметилбензотрифторид получали ранее из бромдуrola и три этила с общим выходом 38% [419].

МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР 4-ФЕНИЛПЕРФОРМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ



Метилловый эфир 4-фенилперформасляной кислоты бесцветная жидкость; т. кип. 98–100°C при 15 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4252; d_4^{20} 1,4183 [420].

Методы получения

Метилловый эфир 4-фенилперформасляной кислоты получают конденсацией гексафтор-4-водмасляной кислоты с подбензолом по Уильяму в диметилформамиде; выход 70% [420].

Описание синтеза



В автоклав из нержавеющей стали емкостью 0,7 л загружают 168 г (0,5 моль) метилового эфира гексафтор-4-подмасляной кислоты, 102 г (0,5 моль) подбензола, 74 мл диметилформамида (примечание 1) и 127 г активного порошка меди (примечание 2). Автоклав помещают в кипящую электрическую печь и нагревают 2 ч при 140°C. Продукты реакции выливают в холодную воду, фильтруют на воронке Бюхнера, органический слой отделяют, промывают водой, сушат над CaCl_2 и перегоняют. Выход эфира 4-фенилперформасляной кислоты 103 г (78%) (примечание 3); т. кип. 98–100°C при 15 мм рт. ст.

Примечания

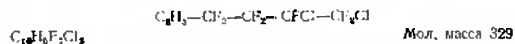
1 Можно применять диметилсульфоксид и пиридин. В данном случае не влет.

2 Активный порошок меди получают из сульфата меди. Для этого 100 г (0,4 моль) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 350 мл горячей воды. На охлаждение до комнатной температуры постепенно добавляют 35 г 10,53 моль/л раствора пиридина (или другого, то и большее количество) до полного обесцвечивания раствора. Всплескивают смесь промывают декантированием водой. Для удаления избытка пиридина к осадку добавляют разбавленную (5%, v/v) HCl и перемешивают до тех пор, пока не прекратится выделение водорода. Порошок меди отфильтровывают, промывают водой, затем высушивают и сушат в вакуум-кассете.

Хорошие результаты получают также при окислении активированной медной бранны.

3 Выход зависит от влажности исходных веществ, так как в присутствии влаги протекает побочная реакция — окисление меди на водород.

(ГЕПТАФТОР-3,4-ДИХЛОРБУТИЛ)БЕНЗОЛ

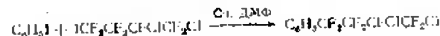


(Гептафтор-3,4-дихлорбутил)бензол — бесцветная жидкость. Т. кип. 84–86°C при 10 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4310; d_4^{20} 1,5546.

Методы получения

(Гептафтор-3,4-дихлорбутил)бензол получают реакцией гептафтор-1,2-дихлор-4-подбутана с бензолом [421] или подбензолом по Уильяму; выход 70%.

Описание синтеза*

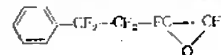


В четырехгранную круглодонную колбу емкостью 2 л, снабженную термометром, обратным холодильником, эффективной мешалкой и калитной воронкой, в токе аргона загружают 114 г (1,78 моль) активированного порошка меди (см. примечание 2 на с. 236), 152 г (0,73 моль) подбензола и 300 мл диметилформамида, предварительно перегнанных над P_2O_5 . Содержимое колбы нагревают до 110–120°C и при энергичном перемешивании в течение 1,5 ч по каплям прибавляют 280 г (0,74 моль) гептафтор-1,2-дихлор-4-подбутана. Нагревают при перемешивании еще 3 ч, затем охлаждают до 20°C, добавляют в колбу 300 мл воды и перемешивают 1 ч. Реакционную массу фильтруют на воронке Бюхнера, осадок промывают ацетоном, ацетоновый фильтрат присоединяют к водному фильтрату. Органический слой отделяют, очищают перегонкой с паром, сушат над CaCl_2 и перегоняют. Выход (гептафтор-3,4-дихлорбутил)бензола 165 г (68%), т. кип. 84–86°C при 10 мм рт. ст. (см. примечание).

Аналогичным способом получают (гексафтор-3,6-дихлоргексил)бензол (т. кип. 93°C при 3 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4003; d_4^{20} 1,6366) и продукт дехлорирования (побочный) 6-фенилперфторгексен (т. кип. 82°C при 13 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,3890; d_4^{20} 1,5442).

Примечание. Продукт содержит 10–15% 4-фенилперфторбутена; т. кип. 152°C, n_D^{20} 1,4090, d_4^{20} 1,4165. Выход эфира увеличивается с повышением температуры реакции.

(ПЕРФТОР-3,4-ЭПОКСИБУТИЛ)БЕНЗОЛ



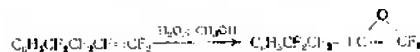
Мол. масса 274

(Перфтор-3,4-эпоксибутил)бензол — бесцветная жидкость; т. кип. 152°C, n_D^{20} 1,3916; d_4^{20} 1,4318.

Методы получения

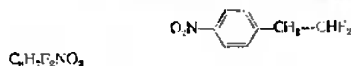
(Перфтор-3,4-эпоксибутил)бензол получают эпексидированием 4-фенилперфторбутена перекисью водорода в щелочной среде; выход 50%.

* Синтез предложен Л. С. Родарицына.



В трехгорлую колбу емкостью 1,5 л, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, загружают 250 мл метанола и 300 мл 30%-ной H_2O_2 . Колбу охлаждают до 10°C и при взбалтывании постепенно прибавляют 77,5 г (0,3 моль) 4-фенилперфторбутена. После этого медленно добавляют раствор 48 г KOH в 150 мл воды и перемешивают в течение ~3 ч. Реакционную смесь выливают в воду, органический слой отделяют, сушат над прокаленным CaCl_2 и после обработки бромом (см. с. 123) фракционируют. Выход (перфтор-4,4'-эпоксибутил)бензола 41 г (50%); т. кип. $151-152^\circ\text{C}$; n_D^{20} 1,3916; d_4^{20} 1,4318.

1-Нитро-4-(2,2-дифторэтил)бензол



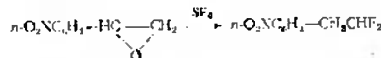
Мол. масса 167

1-Нитро-4-(2,2-дифторэтил)бензол — бесцветное кристаллическое вещество. Хорошо растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т. пл. 55°C [422].

Методы получения

1-Нитро-4-(2,2-дифторэтил)бензол получают фторированием *п*-нитрофенилоксирана Si^4 ; выход 47% [422].

Описание синтеза [422]



В автоклав из нержавеющей стали емкостью 50 мл, снабженный механическим перемешивателем, помещают 3,3 г (0,02 моль) *п*-нитрофенилоксирана [423, с. 61]. Автоклав закрывают прилифтовой крышкой с капиллярной трубкой, вакуумируют до остаточного давления 1 мм рт. ст., охлаждают жидким азотом (см. примечание 1 на с. 227) и конденсируют через воронку 5 с 85%-ной (0,04 моль 100%-ной) SF_6 (см. примечание 2 на с. 227). Автоклав нагревают 3 ч при 85°C , охлаждают и выпускают через вентиль газообразные продукты реакции в ловушку с раствором щелочи. Содержимое автоклава извлекают безводным эфиром (2—3 раза по 20 мл) и к окрашенному эфирному раствору прибавляют безводный NaF для связывания HF . Через 5—4 ч раствор фильтруют от NaF , эфир

* Синтез предложен Д. С. Рондеревым.

отгоняют и продукт реакции извлекают из темного жидкого остатка 20—30 мл сорбентного гексана. Отгоняют 1,3 гексана, оставшийся раствор выдерживают 12 ч в холодильнике, отфильтровывают кристаллы и промывают небольшим количеством холодного гексана. Выход 1-нитро-4-(2,2-дифторэтил)бензола 1,8 г (47%); т. пл. 55°C [422].

п-(Перфторизопропил)бензотрифторид (и-дикафторкумол)

Мол. масса 314

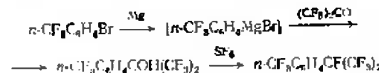
 $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_{10}$

п-(Перфторизопропил)бензотрифторид — бесцветная жидкость. Хорошо растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т. кип. $135-135,5^\circ\text{C}$ при 760 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,3632; d_4^{20} 1,5255 [424].

Методы получения

п-(Перфторизопропил)бензотрифторид получают фторированием SF_6 *п*-трифторметилфенилбис(трифторметил)карбинола, синтезированного изазодействием *п*-трифторметилфенилмагнийбромида с гексафторацетоном (общий выход 70%) [424].

Описание синтеза



[425].

п-Трифторметилфенилбис(трифторметил)карбинол. В предварительно промытый сухим, свободным от кислорода автоклав трехгорлой реактор емкостью 250 мл, снабженный мешалкой, капиллярной воронкой и обратным холодильником со счетчиком пузырьком, изопропиловым конденсированной H_2SO_4 , помещают 7,5 г (0,3 моль) магния в 50 мл безводного эфира. При размешивании прибавляют по каплям 67,5 г (0,3 моль) *п*-бромбензотрифторида (см. с. 229) в 150 мл безводного эфира и нагревают на водяной бане. Слабо экзотермическая реакция начинается через 30—40 мин после добавления примерно 10% объема эфирного раствора при нагревании на водяной бане до 40°C и сопровождается помутнением и окрашиванием реакционной смеси. В дальнейшем скорость прибавления *п*-бромбензотрифторида регулируют так, чтобы раствор непрерывно слабо кипел. После добавления *п*-бромбензотрифторида содержимое реактора размешивают при кипении еще 1 ч. Реакционной смеси дают остыть до комнатной температуры, заменяют капиллярную воронку барботером и охлаждают реактор смесью сухого льда и хлороформа. При размешивании и температуре -30°C в реактор реактива Гриньяра вводят через барботер 50 г (0,3 моль) гексафторацетона в течение 6—7 ч.

постепенно повышая температуру до $-12 \div -15^\circ\text{C}$. Затем за 4 ч доводит температуру до 20°C и оставляют на 12 ч. Содержимое реактора выливают на смесь 500 г льда и 100 мл 10%-ной HCl , эфирный слой отделяют, а водный выливают эфиром (3 раза по 150 мл). Сосединные эфирные вытяжки промывают 15%-ной HCl (2 раза по 100 мл), водой, 5%-ным раствором NaHCO_3 (2 раза по 50 мл), 10%-ным раствором Na_2SO_4 (2 раза по 50 мл), водой и сушат над MgSO_4 . После удаления эфира остаток дважды перегоняют в вакууме, используя колонку длиной 12 см с паяльной из стеклянных спиралей. Выход *п*-трифторометилфенилбис(трифторметил)карбинола 40 г (43%); т. кип. $169-170,5^\circ\text{C}$ при 760 мм рт. ст. По данным ГЖХ, содержание основного продукта около 98%.

Для очистки от примесей 6,3 г перенесенного вещества растворяют в 30 мл 2 н. NaOH и перемешивают 3 ч при 50°C . Затем подкисляют 15%-ной HCl и экстрагируют эфиром (3 раза по 25 мл), экстракт промывают водой и сушат над MgSO_4 . Эфир отгоняют и продукт дважды перегоняют в вакууме с елочным дефлегматором (5 см). Выход *п*-трифторметилфенилбис(трифторметил)карбинола 90,3%-ной чистоты (по данным ГЖХ) 4,5 г (71,5%); т. кип. $168-169^\circ\text{C}$ при 755 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,3850; d_4^{20} 1,5630 [425].

п-(Перфторизопропил)бензотрифторид. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 50 мл, снабженный мешалкой, вентилем, помещают 6,3 г (0,02 моль) *п*-трифторметилфенилбис(трифторметил)карбинола. Автоклав закрывают крышкой с прокладкой из фторопласта-4, охлаждают жидким азотом (см. примечание 1 на с. 227), вакуумируют до остаточного давления 1-2 мм рт. ст. и конденсируют через вентиль в автоклав 6,4 г 85%-ной (0,06 моль 100%-ной) SF_6 (в затравке SF_6 см. примечание 2 на с. 227). Температуру в автоклаве за 3-4 ч доводят до комнатной и выпускают через вентиль газообразные продукты реакции (SF_6 , SO_2 , HF) в ловушку со льдом. Затем автоклав открывают, содержимое извлекают 25 мл хлористого метана, выдерживают 12 ч в сосуде с полимеризацией над 2-3 г NaF (для удаления HF) и отгоняют растворитель. Остаток перегоняют. Выход *п*-(перфторизопропил)бензотрифторида 4,4 г (70%); т. кип. $135-135,5^\circ\text{C}$ при 760 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,3632; d_4^{20} 1,5255 [424].

Аналогично фторированием соответствующих карбинолов SF_6 получают (трифторметилфенил)бис(трифторметил)карбинол (выход 86%; т. кип. $121-122^\circ\text{C}$ при 760 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,3632) и 1-метил-4-(перфторизопропил)бензол (выход 70%; т. кип. $145-147^\circ\text{C}$ при 760 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,3940) [124, 426].

п-(ПЕРФТОР-ТРЕТ-БУТИЛ)АНИЛИН



$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{F}_9\text{N}$

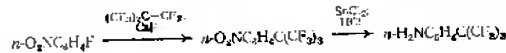
Мол. масса 311

п-(Перфтор-трет-бутил)анилин — бесцветное кристаллическое вещество. Растворим в обычных органических растворителях, нерастворим в воде. Т. пл. $62,5-63^\circ\text{C}$ [427].

Методы получения

п-(Перфтор-трет-бутил)анилин получают восстановлением SnCl_4 *п*-(перфтор-трет-бутил)нитробензола, синтезированного из молекулярным перфторизобутиленом и *п*-фторнитробензолом в присутствии CsF (общий выход 60%) [427, 428].

Описание синтеза



п-(Перфтор-трет-бутил)нитробензол. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 100 мл, снабженный мешалкой, вентилем, помещают 7 г (0,05 моль) *п*-фторнитробензола, 15,1 г (0,1 моль) CsF (примечание 1) и 30 мл безводного сульфобензола (примечание 2). Автоклав герметизируют, охлаждают жидким азотом (см. примечание 1 на с. 227), вакуумируют до остаточного давления 1 мм рт. ст. и конденсируют в него через вентиль 20 г (0,1 моль) перфторизобутилена (примечание 3, 4). Вентиль закрывают и автоклав нагревают 8 ч при 80°C , периодически встряхивая. Затем охлаждают до 20°C и выпускают через вентиль и охлаждаемую до -70°C ловушку испаряющийся перфторизобутилен. Автоклав открывают, реакционную смесь анализируют на лоду, вещество извлекают эфиром (3 раза по 30 мл), промывают эфирный экстракт водой и сушат над MgSO_4 . Эфир упаривают досуха и продукт кристаллизуют из гексана. Выход *п*-(перфтор-трет-бутил)-нитробензола 12,7 г (75%); т. пл. $77-78^\circ\text{C}$ [428].

п-(Перфтор-трет-бутил)анилин. В трехгорлый реактор емкостью 250 мл, снабженный мешалкой, обратным холодильником и каплевой воронкой, помещают 17 г (0,05 моль) *п*-(перфтор-трет-бутил)нитробензола, 70 мл метанола, при размешивании прибавляют по каплям раствор 40 г (0,18 моль) $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 30 мл 35%-ной HCl и перемешивают 2 ч при $95-100^\circ\text{C}$ (в бане). После охлаждения реакционную смесь выливают в логруженный в ледяную баню стакан емкостью 500 мл, содержащий 100 г льда. Сильную баню подсаживают, медленно прибавляя при размешивании и температуре не выше $15-20^\circ\text{C}$ 130 мл 50%-ного раствора NaOH . Продукт экстрагируют эфиром (3 раза по 100 мл), экстракт промывают 40%-ным раствором NaOH (2 раза по 30 мл), водой и сушат над MgSO_4 . Эфир отгоняют, амин кристаллизуют из пентана. Выход *п*-(перфтор-трет-бутил)анилина 13 г (85%); т. пл. $62-63^\circ\text{C}$ [427].

Примечания

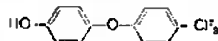
1. Для реакции используют продвинутой CsF , высушенный и течение 8 ч при 150°C в вакууме 1 мм рт. ст.
2. Сульфобензол перегоняют непосредственно перед употреблением.

16-1732

3. Перфторизобутилен токсичен. Все работы с ним следует проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.

4. Для отбора лабораторного количества перфторизобутилена и его загрузки в автоклав удобно использовать обтекаемую резиновую камеру от спортивного мяча. Камера, предварительно продувая сухим азотом с минимальной скоростью из баллона перфторизобутилена, снижает камеры перекачки из баллона и присоединяют к аппарату автоклава.

4-ОКСИ-4'-ТРИФТОРМЕТИЛДИФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР



$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_2$

Мол. масса 254

4-Окси-4'-трифторметилдифениловый эфир — бесцветное кристаллическое вещество. Хорошо растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т.пл. 49—50°C [429].

Методы получения

4-Окси-4'-трифторметилдифениловый эфир получают омылением 4-метокси-4'-трифторметилдифенилового эфира гидроксидами в азотной конденсационной монометилового эфира гидроксидами и 4-бромбензотрифторидом и присутствии KOH (общий выход 32%).

Предлагаемая методика является модификацией способа [429].

Описание синтеза



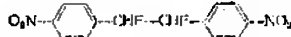
4-Метокси-4'-трифторметилдифениловый эфир. В трехгорный реактор емкостью 150 мл, снабженный мешалкой и обратным холодильником, помещают 12,4 г (0,1 моль) монометилового эфира гидроксида, 22,5 г (0,1 моль) 4-бромбензотрифторида (получение см. с. 229) и 7,4 г 80%-ного раствора KOH (0,106 моль). Смесь нагревают 6 ч при 165—170°C в токе водорода с интенсивным перемешиванием, охлаждают и выливают в 100 мл 8%-ного раствора KOH. Органический слой экстрагируют эфиром (3 раза по 30 мл), экстракт промывают водой и сушат над MgSO_4 . Эфир отгоняют, остаток перегоняют с вакуумом. Получают 11,4 г продукта с т.пл. 98—100°C при 0,05 мм рт. ст., кристаллизующегося при стоянии. После перекристаллизации из водного спирта выход 4-метокси-4'-трифторметилдифенилового эфира 11,1 г (41,3%); т.пл. 35—37°C [429].

4-Окси-4'-трифторметилдифениловый эфир. В трехгорный реактор емкостью 0,5 л, снабженный мешалкой и обратным холодильником, помещают 11,1 г (0,04 моль) 4-метокси-4'-трифторметилдифенилового эфира, 60 мл 48%-ного раствора HBr и 250 мл ледяной уксусной кислоты. Кипятят с перемешиванием в токе азота

20 ч. Смесь охлаждают, содержимое разбавляют водой и органический слой извлекают эфиром (3 раза по 50 мл). Экстракт промывают 3%-ным раствором NaHCO_3 , водой и сушат над MgSO_4 . Эфир отгоняют, продукт перекристаллизовывают из гексана. Выход 4-окси-4'-трифторметилдифенилового эфира 8,2 г (78,3%); т.пл. 49—50°C [429].

(±)-1,2-ДИФТОР-1,2-БИС(п-НИТРОФЕНИЛ)ЭТАН

и *мезо*-1,2-ДИФТОР-1,2-БИС(п-НИТРОФЕНИЛ)ЭТАН



$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4$

Мол. масса 308

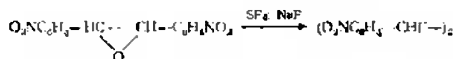
(±)-1,2-Дифтор-1,2-бис(п-нитрофенил)этан — кристаллическое вещество. Растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т.пл. 153—154°C [430].

мезо-1,2-Дифтор-1,2-бис(п-нитрофенил)этан — желтоватое кристаллическое вещество. Растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т.пл. 153—154°C [430].

Методы получения

1,2-Бис(п-нитрофенил)-1,2-дифторэтаны получают фторированием соответственно *цис*- и *транс*-2,3-бис(п-нитрофенил)оксиралов действием SF_6 в присутствии NaI [430].

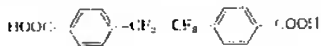
Описание синтеза



(±)-1,2-Дифтор-1,2-бис(п-нитрофенил)этан. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 70 мл, снабженныйagitационным вентилем, помещают 2,9 г (0,01 моль) *цис*-2,3-бис(п-нитрофенил)оксиралов [430—432], 2 г прокаленного NaF и 15 мл безводного хлористого метилена. Автоклав закрывают крышкой с прокладкой из фторопласта-4, охлаждают жидким азотом (см. примечание 1 на с. 227), вакуумируют до остаточного давления 1 мм рт. ст. и конденсируют через вентиль 0,5 г 85%-ной (0,02 моль 100%-ной) SF_6 (см. примечание 2 на с. 227). Автоклав нагревают 6 ч при 150°C, охлаждают и выпускают газообразные продукты реакции в ловушку со щелочью. Содержимое автоклава извлекают 20 мл безводного хлористого метилена и прибавляют 2 г прокаленного NaF для связывания HF. Через 4—5 ч NaF отделяют, растворитель отгоняют досуха и продукт кристаллизуют из ледяной уксусной кислоты. Выход (±)-1,2-дифтор-1,2-бис(п-нитрофенил)этана 2,9 г (98%); т.пл. 153—154°C [430].

мезо-1,2-Дифтор-1,2-бис(п-нитрофенил)этан. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 50 мл, снабженныйagitирующим вентилем и прищипывающей крышкой со капильной гайкой, помещают 0,58 г (0,002 моль) *транс*-2,3-бис(п-нитрофенил)оксирана [430-432], 0,9 г прокаленного NaF, 15 мл безводного хлористого метилена и азотят 6 ч 85%-ной (0,045 моль 100%-ной) SF_6 . Автоклав нагревают 8 ч при 150°C, охлаждают и выпускают газообразные продукты реакции в ловушку со щелочью. Содержимое автоклава делят на 10—15 мл безводного хлористого метилена, прибавляют 1,5 г прокаленного NaF и через 4—5 ч фильтруют раствор. Хлористый метанол отгоняют досуха, а остаток растворяют в небольшом количестве этанола. Выпавшие кристаллы перекристаллизовывают *транс*-2,3-бис(п-нитрофенил)оксирана (0,12—0,15 г) отдельно, фильтрат упаривают досуха и продукт кристаллизуют из легкой уксусной кислоты. Выход *мезо*-1,2-дифтор-1,2-бис(п-нитрофенил)этана 0,23 г [50%, считая на вступивший в реакцию *транс*-2,3-бис(п-нитрофенил)оксиран]; т. пл. 153—154°C [430].

ТЕТРАФТОР-1,2-БИС(п-КАРБОКСИФЕНИЛ)ЭТАН



$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{O}_4$

Мол. масса 342

Тетрафтор-1,2-бис(п-карбоксифенил)этан — бесцветное кристаллическое вещество. Растворим в диоксане, труднее — в ацетоне, плохо растворим в бензоле и спирте, нерастворим в воде. Т.пл. 380°C [433, 434].

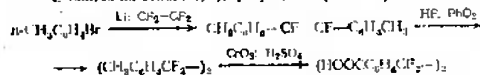
Методы получения

Тетрафтор-1,2-бис(п-карбоксифенил)этан получают фторированием тетрафтор-1,2-бис(п-хлорфенилфенил)этана [433] или тетрафтор-1,2-бис(п-карботоксифенил)этана безводным HI и присутствии SbCl_5 [434, 435], а также окислением хромовой ангидридом тетрафтор-1,2-бис(п-толил)этана (общий выход 28—32%) [436, 437]; фторированием 1,2-дифтор-1,2-бис(п-карбоксифенил)этилена (общий выход 6—7%) [434, 437, 438], а также фторированием 1,2-дифтор-1,2-хлор-1,2-бис(п-карбоксифенил)этана (выход 48%) [434].

Предлагаемые методы основаны на использовании в качестве исходных веществ 1,2-дифтор-1,2-бис(п-толил)этилена или метилового эфира п-толуидовой кислоты, а также являются соответственно видоизменением способов [436, 437] и [435].

Описание синтеза

1. Синтез на основе 1,2-дифтор-1,2-бис(п-толил)этилена



транс-1,2-Дифтор-1,2-бис(п-толил)этан [16, с. 210; 437]. В предварительно продутой сухим, свободным от кислорода азотом четырехгорный реактор емкостью 2 л, который снабжен мешалкой, обратным холодильником, защищенным трубкой с аскариком, от попадания двуокиси углерода и влаги воздуха, каплевой воронкой и трубкой для ввода газа, помещают 1,5 л безводного эфира и 14,5 г (2,1 моль) лутия (в виде тонких полосок длиной 10—12 мм и шириной 1,5—2 мм). В слабом токе азота при перемешивании приливают 171 г (1 моль) п-бромтолуола с такой скоростью, чтобы эфир умеренно кипел. Затем реакционную смесь перемешивают 30 мин, охлаждают, дают осадку отстояться и эфирный раствор п-толиллития быстро фильтруют в токе азота через стеклянную трубку с расширением, заполненным прокаленной стеклянной ватой.

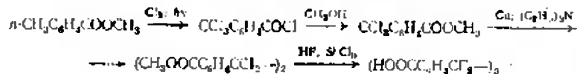
Эфирный фильтрат принимает в предварительно продутой сухим, свободным от кислорода азотом четырехгорный реактор емкостью 2 л, который снабжен мешалкой, обратным холодильником, защищенным трубкой с аскариком (примечание 1), барботером для ввода тетрафторэтилена и термометром. Раствор п-толиллития охлаждают до -78°C и при перемешивании в течение 2 ч пропускают из баллона или газометра через колонку с P_2O_5 (см. примечание 2 на с. 269) 50 г (0,5 моль) тетрафторэтилена. Затем реакционную смесь постепенно нагревают до 20°C, заменяют барботер каплевой воронкой и медленно при перемешивании приливают 300 мл охлажденной до 0°C 10%-ной HCl для разложения неперекристаллизованного п-толиллития. Эфирный слой отделяют, водный слой экстрагируют эфиром (2 раза по 200 мл). Объединенные эфирные вытяжки промывают водой и сушат над CaCl_2 . Эфир отгоняют, продукт кристаллизуют из метанола. Выход *транс*-1,2-дифтор-1,2-бис(п-толил)этана 72 г (39%) [437]; т. пл. 109—110°C [437], 108—108,5°C [439].

Тетрафтор-1,2-бис(п-толил)этан [434, 437] (примечание 2). В полиэтиленовый реактор емкостью 80 мл, снабженный полиэтиленовым обратным холодильником со счетчиком пузырьков, заполненным концентрированной H_2SO_4 , и полиэтиленовой капильной воронкой (примечание 3), помещают тщательно растертые 4,88 г (0,02 моль) *транс*-1,2-дифтор-1,2-бис(п-толил)этилена и 10,7 г (0,045 моль) PbO . Охлаждают реактор легкой водой и постепенно, помещая от руки, прибавляют из капильной воронки 37 мл (1,8 моль) безводного HF . После окончания энергичной реакции температуру постепенно повышают от руки. Смесь осторожно выпаривают в 500—600 мл воды со льдом и нейтрализуют 20%-ным раствором KOH . Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Органическое вещество упаривают в аппарате Сохлета, толуольный раствор упаривают на ротационном вакуум-испарителе до начала выпадения кристаллов и отфильтровывают менее растворимый в толуоле 1,2-дифтор-1,2-бис(п-толил)-

этилен. Маточный раствор охлаждают льдом с солью и через несколько часов отфильтровывают продукт, который кристаллизуют из смеси метанола и толуола (2:1). Выход тетрафтор-1,2-бис(п-толил)этана 2,2 г (39%); т. пл. 131—132°C [437].

Тетрафтор-1,2-бис(п-карбоксифенил)этан [436]. В трехгорный реактор емкостью 200 мл, снабженный мешалкой и термометром, помещают 5,64 г (0,02 моль) растворенного тетрафтор-1,2-бис(п-толил)этана, 34 мл ледяной уксусной кислоты, 34 мл уксусного ангидрида и 7 мл концентрированной H_2SO_4 (d 1,84). К полученной суспензии при перемешивании и температуре 40—45°C постепенно небольшими порциями прибавляют 8,5 г (0,085 моль) C_6O_3 , перемешивают 1 ч при 40—45°C, охлаждают и выливают смесь в 500 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой, сырой продукт растворяют в 10% ном водном растворе K_2CO_3 , обрабатывают небольшим количеством активированного угля, фильтруют и подкисляют 25%-ной HCl до pH 1—2. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход тетрафтор-1,2-бис(п-карбоксифенил)этана 3,47 г (80%); т. пл. ~ 360°C [436] (примечание 4).

II. Синтез на основе метилового эфира п-толуиловой кислоты



п-Хлорформилбензотрихлорид [435]. В газированный двухгорный кварцевый реактор-хлоратор емкостью 1 л, снабженный обратным холодильником (примечание 5) и барбитером для подачи хлора, помещают 600 г (4,0 моль) метилового эфира п-толуиловой кислоты и 0,4 г уксусной, нагревают до 190—200°C и пропускают ток сухого хлора, освещая реактор лампой ПРК-2. Через 2 ч вытеснят 10 г PCl_5 , в продолжают хлорирование до прекращения увеличения массы реактора (~6 г). После охлаждения реакционную массу переносит в колбу Вюрца емкостью 1 л, канюшкой которой соединяют с желонкой с P_2O_5 (см. примечание 2 на с. 269), и перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 124—130°C при 2 мм рт. ст. (примечание 6). Выход п-хлорформилбензотрихлорида 87,5 г (85%) [435].

п-Карбоксибензотрихлорид [435]. В трехгорный реактор емкостью 1,5 л, снабженный мешалкой, канюшкой зонной и обратным холодильником, запаянным счетчиком пузырьков с концентрированной H_2SO_4 , помещают 550 мл безводного метанола и постепенно при перемешивании прибавляют 310 г (1,2 моль) п-хлорформилбензотрихлорида. После окончания энергичной реакции, сопровождающейся выделением HCl , содержимое реактора перемешивают 1 ч, загущают на водяной бане, а затем охлаждают холодной водой. Через несколько часов отфильтровывают осадок.

Осадок кристаллы, которые промывают небольшим количеством метанола. Основной фильтрат и промывной метанол концентрируют и упаривают до 1/3 первоначального объема. После охлаждения отфильтровывают выпавшие кристаллы, промывают небольшим количеством холодного метанола, присоединяют к основной порции продукта и сушат. Общий выход п-карбоксибензотрихлорида 285 г (94%); т. пл. 55—56°C [435] (примечание 7).

Тетрахлор-1,2-бис(п-карбометоксифенил)этан [435]. В трехгорный реактор емкостью 1,5 л, снабженный мешалкой и обратным холодильником, запаянным трубкой с аскаридом, помещают 203 г (0,8 моль) п-карбометоксибензотрихлорида, 41 г (0,4 моль) триэтиламина, 650 мл безводного ацетона и 1,8 г порошка меди. Перемешивают 1 ч при 50—55°C, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 4—5 раз по 50—60 мл 10%-ной PCl_5 водой до нейтральной реакции и сушат. Выход тетрахлор-1,2-бис(п-карбометоксифенил)тетрахлорэтана 150 г (86%); т. пл. 215—217°C [433, 435].

Тетрахлор-1,2-бис(п-хлорформилфенил)этан [435]. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 2 л, снабженный мешалкой и дилетом, помещают 87,5 г (0,2 моль) тетрахлор-1,2-бис(карбометоксифенил)этана, 440 мл (20 моль) безводного HCl , 24 мл $SnCl_4$ и 41 мл тионилхлорида (примечание 8). Автоклав закрывают при закрытой крышке на богах и нагревают при перемешивании 2 ч при 140°C. Затем автоклав охлаждают льдом, открывают лентиль для сброса избыточного давления, к патрубку вентиляции присоединяют при помощи пипетера с наконечником латексной инхлорной холодильной из нержавеющей стали и осторожно нагревая автоклав, отгоняют в охлаждаемый льдом конденсированный избыток избыток HCl . После охлаждения автоклав открывают, прибавляют 20%-ный раствор KOH до щелочной реакции и перемешивают 1 ч при 90°C, контролируя pH и прибавляя в случае необходимости 20%-ный раствор KOH для поддержания щелочной реакции среды.

После охлаждения реакционную смесь отфильтровывают от нерастворимых примесей и фильтрат подкисляют 25%-ной HCl . Выпавший осадок, который представляет собой смесь тетрафтор-1,2-бис(п-карбоксифенил)этана с неорганическими соединениями, отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и сушат. Сырой продукт концентрируют в трехгорный реактор емкостью 1 л, снабженный мешалкой и обратным холодильником (см. примечание 5), прибавляют тионилхлорид (из расчета 10 мл $SOCl_2$ на 1 г продукта) и кипятят при перемешивании в течение 6 ч. При этом основная часть вещества переходит в раствор. После прекращения выделения HCl реактор охлаждают, раствор быстро фильтруют через пористый стеклянный фильтр в колбу для перегонки, откуда отгоняют $SOCl_2$. Оставшийся продукт перекристаллизуют из безводного толуола. Выход тетрафтор-1,2-бис(п-хлорформилфенил)этана 50,5 г (67%); т. пл. 146—147°C [433] (примечание 9).

Тетрафтор-1,2-бис(п-карбоксифенил)этан. В реактор емкостью

200 мл, снабженный мешалкой и обратным холодильником, помещают 3,8 г (0,01 моль) тетрафтор-1,2-бис(п-хлорформилфенил)-этана и 80 мл влажного диметилформамида, перемешивают 1,5 ч при 90—100°C, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, промывают эфиром и сушат. Выход тетрафтор-1,2-бис(п-карбоксифенил)-этана 3 г (88%); т. пл. 380°C [433, 434].

Примечания

1. Для контроля чистоты пробонынок тетрафторэтана после трубки с дедаритом устанавливается счетчик излучения, записывающий концентрирование H_2SO_4 .

2. Все работы с безвзрывчатым фтористым водородом следует проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу с плотных резиновых перчатках и маске.

3. В качестве обратного холодильника используется трубка из жесткого полиэтилена диаметром 10—12 мм и длиной 200 мм с напаятым на нее при помощи луженой латунной или нержавеющей колбы; трубка промывается в горячем реакторе. Капельной воронкой служит цилиндрическая пробирка емкостью 50 мл, в ее дно впрессована инертная трубка диаметром 3—4 мм, длиной 10 см, которой, приварен к крышке реактора. Скорость прибавления HF регулируется латунным клапаном.

4. Полученный продукт достаточно чист и вполне пригоден для дальнейших синтезов. Для домыкания остатков тетрафтор-1,2-бис(п-карбоксифенил)-этана действием PCl_5 [433] или избытка $SOCl_2$ [435] переводят в хорошо кристаллизующийся ди-бензойного бензола [433] или таллола [435] тетрафтор-1,2-бис(карбоксифенил)-этан (т. пл. 150—151°C [433], 146—147°C [435]). Из последнего дикарбоксидная кислота может быть регенерирована обработкой влажным диметилформамидом по методу [438].

5. Обратный холодильник через систему пузырька, соединенный концентрированной серной кислотой, соединен с системой доулавливания паров HCl .

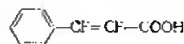
6. По литературным данным, т. кип. п-хлорформилфторбензола 198°C при 85 мм рт. ст. [432] и 160°C при 18 мм рт. ст. [433, 416].

7. Этот продукт достаточно чист и пригоден для использования в последующих стадиях синтеза. После перекристаллизации из бензола т. пл. 29,5—30,0°C [433, 440].

8. Тетрафторэтан синтезируют для суммирующей смеси изотопов, содержащих два фтора в молекуле [8, с. 216].

9. Полученный дихлорид кипит достаточно чист и может быть использован в дальнейших синтезах. После перекристаллизации из бензола т. пл. 150—151°C [434].

цис- и транс- α,β -ДИФТОРКОРИЧНЫЕ КИСЛОТЫ



$C_{10}H_7F_2O_2$

Мол. масса 184

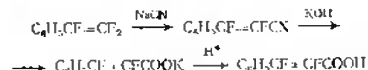
цис- α,β -Дифторкоричная кислота — бесцветное кристаллическое вещество. Хорошо растворима в метаноле, эфире, ацетоне, бензоле, плохо растворима в воде. Калиевая соль растворима в воде при 20°C. Т. пл. 140—142°C [441].

транс- α,β -Дифторкоричная кислота — бесцветное кристаллическое вещество. Хорошо растворима в метаноле, эфире, ацетоне, бензоле. Калиевая соль плохо растворима в воде при 20°C. Т. пл. 125,5—127°C [441].

α,β -Дифторкоричные кислоты получают щелочным омылением соответствующих нитрилов, синтезированных из нитрилов α,β,β -трифторстирола с $NaCN$ в ацетонитриле [441].

Предлагаемый метод является усовершенствованием способа [441].

Описание синтеза



Нитрилы *цис*- и *транс*- α,β -дифторкоричных кислот. В трехгорлый реактор емкостью 250 мл, снабженный мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 82 г (0,52 моль) α,β,β -трифторстирола, 63 г (1,3 моль) измельченного на зирбонмелье $NaCN$, 80 мл ацетонитрила и 15 мл воды, перемешивают 3 ч при 80—85°C, охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают гексаном. Фильтрат несколько раз экстрагируют гексаном. Гексановые вытяжки объединяют, промывают водой и сушат над $MgSO_4$. Растворитель отгоняют при атмосферном давлении, остаток вначале перегоняют в вакууме для удаления остаточных примесей, а затем фракционируют на колонке высотой 10 см с насадкой из стеклянных спиралей, собирая следующие фракции: I — т. кип. 67—70°C при 70 мм рт. ст.; около 40 г (исходный непрореагировавший α,β,β -трифторстирол); II — т. кип. 75—100°C при 14 мм рт. ст.; около 15 г (смесь нитрилов *цис*- и *транс*- α,β -дифторкоричных кислот). Выход 30—33% (в расчете на вступивший в реакцию α,β,β -трифторстирол).

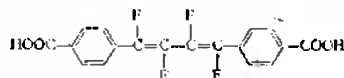
цис- и *транс*- α,β -Дифторкоричные кислоты. В двухгорлый реактор емкостью 0,5 л, снабженный мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 24,9 г (0,15 моль) смеси нитрилов α,β -дифторкоричных кислот и 300 мл 10%-ного раствора KOH . Перемешивают при 100°C до превращения смеси нитрилов в соли *цис*- и *транс*- α,β -дифторкоричных кислот (см. примечание), причем последняя частично выпадает из раствора. Смесь охлаждают до 10°C и казеиновую соль *транс*- α,β -дифторкоричной кислоты отфильтровывают и промывают небольшим количеством ледяной воды, а затем эфиром. Фильтрат подкисляют и извлекают эфиром (3 раза по 50 мл). Эфирные вытяжки объединяют, промывают водой, сушат над $MgSO_4$, и после отгонки растворителя продукт кристаллизуют из бензола. Выход *цис*- α,β -дифторкоричной кислоты 4,35 г (15%); т. пл. 140—142°C [441].

Промытую эфиром казеиновую соль *транс*- α,β -дифторкоричной кислоты растворяют при кипячении в воде, раствор фильтруют и осторожно подкисляют прибавлением 5 мл концентрированной H_2SO_4 (d 1,84). Смесь охлаждают, выпавший продукт отфильтро-

примат, промывают водой, сушат и кристаллизуют из бензола. Выход *транс*- α - β -дифторкоричной кислоты 13,75 г (48%); т.пл. 125—127°C [441].

Примечание. Концы радикалов окисляют по непереносимой цепи, выводя их из равновесия среды.

транс, транс-Тетрафтор-1,4-бис(*n*-карбоксибензил)бутадиев



$C_{24}H_{16}F_4O_4$

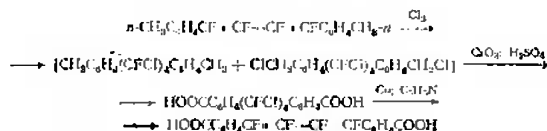
Мол. масса 366

транс, транс-Тетрафтор-1,4-бис(*n*-карбоксибензил)бутадиев бесцветное кристаллическое вещество. Плохо растворим в спирте, эфире, ацетоне, бензоле, уксусной кислоте; нерастворим в воде. Т.пл. 345°C (с разл.) [442].

Методы получения

транс, транс-Тетрафтор-1,4-бис(*n*-карбоксибензил)бутадиев получают окислением смеси 1,2,3,4-тетрафтор-1,2,3,4-тетрахлор-1,4-бис-(*n*-толил)бутана и 1,2,3,4-тетрафтор-1,2,3,4-тетрахлор-1,4-бис(хлор-*n*-толил)бутана, образующейся при хлорировании 1,4-бис(*n*-толил)перфторбутадиев, с последующим дехлорированием 1,2,3,4-тетрафтор-1,2,3,4-тетрахлор-1,4-бис(*n*-карбоксибензил)бутана [442]. Продукт очищают превращением в дихлорангидрид, который после кристаллизации гидролизуют водой в диметилоформамиде.

Описание синтеза



1,2,3,4-Тетрафтор-1,2,3,4-тетрахлор-1,4-бис(*n*-карбоксибензил)-бутан. В трехгорлую двухгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником со счетчиком пузырьков, заполненную концентрированной H_2SO_4 , и барбитером, помещают 6,12 г (0,02 моль) *транс, транс*-тетрафтор-1,4-бис(*n*-толил)бутадиев [16, с. 278] в 40 мл безводного CCl_4 и пропускают хлор в течение 1 ч при 25°C. Четыреххлористый углерод отгоняют в вакууме водоструйного насоса, а оставшуюся вязкую смесь продуктов хлориро-

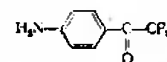
вания растворяют в 60 мл ледяной уксусной кислоты и 60 мл уксусного ангидрида. Раствор переносят в трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, и при перемешивании прибавляют 8 мл концентрированной H_2SO_4 (d 1,84), а затем небольшими порциями вносят 14,6 г (0,146 моль) CrO_3 так, чтобы температура смеси не превышала 40°C. Перемешивают еще 1 ч и выливают в 1 л воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и кристаллизуют из ледяной уксусной кислоты. Выход 1,2,3,4-тетрафтор-1,2,3,4-тетрахлор-1,4-бис(*n*-карбоксибензил)бутана 5,1 г (50%); т.пл. 286—288°C [442].

транс, транс-Тетрафтор-1,4-бис(*n*-хлорформилфенил)бутадиев [442]. В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 4,5 г (0,009 моль) 1,2,3,4-тетрафтор-1,2,3,4-тетрахлор-1,4-бис(*n*-карбоксибензил)бутана, 2,5 г порошка меди и 50 мл безводного пиридина. Перемешивают 1 ч при 25°C и 1 ч при 100°C, охлаждают и реакционную смесь выливают в 300 мл 10%-ной HCl . Выпавшему осадку дают отстояться, отфильтровывают на пористом фильтре, промывают водой и сушат. Получают 3,5 г очищенного *транс, транс*-тетрафтор-1,4-бис(*n*-карбоксибензил)бутадиев.

Для его очистки в круглодонную колбу емкостью 50 мл, снабженную обратным холодильником со счетчиком пузырьков, заполненную концентрированной H_2SO_4 , помещают все полученное количество дихлорангидрида, 12,5 мл тионилхлорида и кипятят 2,5 ч. Избыток тионилхлорида отгоняют, продукт кристаллизуют из пентана. Выход *транс, транс*-тетрафтор-1,4-бис(*n*-хлорформилфенил)бутадиев 1,9 г (53,5%); т.пл. 162—163°C [442].

транс, транс-Тетрафтор-1,4-бис(*n*-карбоксибензил)бутадиев. В двухгорлую трехгорлую колбу емкостью 150 мл помещают 0,72 г (0,0036 моль) *транс, транс*-тетрафтор-1,4-бис(*n*-хлорформилфенил)бутадиев и 30 мл влажного диметилоформамида. Смесь перемешивают 2,5 ч при 100°C, охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход *транс, транс*-тетрафтор-1,4-бис(*n*-карбоксибензил)бутадиев 0,42 г (65%); т.пл. 345°C (с разл.) [442].

ТРИФОРМИЛ-*n*-АМИНОФЕНИЛКЕТОН (α, α, α -ТРИФТОР-*n*-АМИНОАЦЕТОФЕНОН)



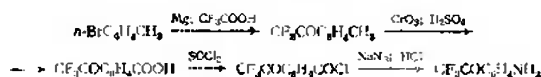
$C_8H_7F_3NO$

Мол. масса 189

Триформил-*n*-аминофенилкетон — бесцветное кристаллическое вещество. Хорошо растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т.пл. 94,5—95,5°C [443].

Трифторметил-*n*-аминофенилкетон получают взаимодействием трифторметил-*n*-фторфенилкетона с аммиаком в диметилсульфоксиде (выход 42%) [443], а также окислением трифторметил-*n*-толилкетона с последующим превращением образующейся *n*-трифторацетилацетонной кислоты по Курдюмову [444].

Описание синтеза



Трифторметил-*n*-толилкетон [444]. В предварительно продутом сухим, свободным от кислорода азотом трехгорлом реакторе емкость 350 мл, снабженном мешалкой, обратным холодильником, защитным тубой с вакуумом и калельной воронкой, готовят раствор *n*-толилэтилбромидом [из 34,7 г (0,203 моль) *n*-бромотолуола и 5 г (0,21 моль) магния в 150 мл безводного эфира]. К раствору реактива Гриньяра прибавляют до кипения при 20°C и перемешивания в течение 1,5 ч 7,5 г (0,066 моль) трифторуксусной кислоты в 50 мл безводного эфира. Кипятят 1 ч и выливают из смеси льда и 10%-ной H_2SO_4 . Эфирный слой отделяют, а водный экстрагируют эфиром (3 раза по 30 мл). Соединенные эфирные вытяжки промывают водой и сушат над MgSO_4 . Отгоняют растворитель и продукт перегоняют в вакууме. Выход трифторметил-*n*-толилкетона 5,65 г (43%); т. кип. 69–70°C при 13 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4690 (примечание 1).

***n*-Трифторацетилацетонная кислота**. В трехгорлом реакторе емкость 0,5 л, снабженном мешалкой и обратным холодильником, растворяют 17 г (0,09 моль) трифторметил-*n*-толилкетона в 150 мл ледяной уксусной кислоты, 150 мл уксусного ангидрида и 13,4 мл H_2SO_4 (d 1,84). При охлаждении льдом в реактор прибавляют порциями 38,2 г (0,38 моль) CrO_3 так, чтобы температура смеси не поднималась выше 40°C. Перемешивают 3 ч при 60°C, выливают на лед, продукт извлекают эфиром (3 раза по 100 мл). Эфирный экстракт промывают водой и сушат над MgSO_4 . Эфир отгоняют, остаток кристаллизуют из бензола. Выход *n*-трифторацетилацетонной кислоты 15,3 г (78%); т. пл. 178–179°C [444].

***n*-Трифторацетилацетонхлорид**. В двухгорлый реактор емкость 150 мл, снабженный мешалкой и обратным холодильником со счетчиком пузырьков, заполненным концентрированной H_2SO_4 , помещают 8,72 г (0,04 моль) *n*-трифторацетилацетонной кислоты, 24 г (0,2 моль) тионилхлорида и кипятят до прекращения выделения HCl . Отгоняют избыток SOCl_2 при атмосферном давлении, остаток перегоняют в вакууме. Выход *n*-трифторацетилацетонхлорида

ряда 7,1 г (75%); т. кип. 105–107°C при 20 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4909 [444].

Трифторметил-*n*-аминофенилкетон. В трехгорлый реактор емкостью 150 мл, снабженный мешалкой и обратным холодильником со счетчиком пузырьков, заполненным концентрированной H_2SO_4 , помещают 11,82 г (0,05 моль) *n*-трифторацетилацетонхлорида и 50 мл безводного толуола. Прибавляют 3,32 г (0,051 моль) активированного NaN_3 (примечание 2) и нагревают энергично перемешивая, 20 ч при 130°C. После охлаждения осадок минеральных солей отфильтровывают, к фильтрату прибавляют 40 мл 35%-ной HCl и нагревают при 100°C 3 ч до окончания выделения газа. Охлаждают, выливают осадок, отфильтровывают и промывают на фильтре горячей водой. Водную часть первого фильтрата отделяют от толуольного слоя, который затем несколько раз тщательно экстрагируют теплой разбавленной HCl . Соединенные водно-кислотные вытяжки и промывную воду нейтрализуют 25%-ным NH_3 при охлаждении и перемешивании. Выделившийся продукт отфильтровывают, промывают водой, сушат и кристаллизуют из гексана. Выход трифторметил-*n*-аминофенилкетона 4,06 г (43%); т. пл. 94°C [444] (примечание 3).

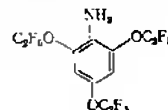
Примечания

1. По литературным данным, т. кип. 86°C при 20 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4716 [446].

2. Промышленный NaN_3 активируют следующим образом: 20 г NaN_3 растворяют с 1 мл 85%-ного гидратизидрата. Смесь отстаивают на 12 ч, растворяют в 40–50 мл горячей воды и прибавляют 0,8 г хлорной кислоты. Через 1 ч осадок NaN_3 отфильтровывают, промывают водным π сушат в вакууме. Выход активированного NaN_3 12–17 г. Преимуществом указанного способа, который активизирует через сутки, востановив все только путем перекристаллизации осадочной из водного раствора [446].

3. Полученный продукт пригоден для дальнейшей очистки. Аналитически чистый продукт с т. пл. 94,3–95,6°C получают перегонкой при 100°C в вакууме 0,1 мм рт. ст.

2,4,6-ТРИС(ПЕНТАФТОРТОКСИ)АНИЛИН



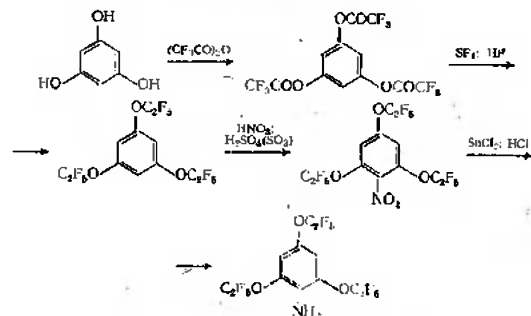
$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{F}_9\text{N}_2\text{O}_3$

Мол. масса 405

2,4,6-Трис(пентафтортоксил)анилин — бесцветные кристаллическое вещество. Хорошо растворим в органических растворителях. Нерастворим в воде и минеральных кислотах. Т. пл. 31–31,5°C; т. кип. 92–93°C при 20 мм рт. ст. [447].

2,4,6-Трис(пентафторэтокс)анилин получают восстановлением 2,4,6-трис(пентафторэтокс)нитробензола, образующегося при нитровании 1,3,5-трис(пентафторэтокс)бензола концентрированной HNO_3 в олеуме [447]. 1,3,5-Трис(пентафторэтокс)бензол синтезируют алкилированием фтороглобина трифторуксусным ангидридом с последующим фторированием полученного трис(трифторацетата) действием SF_6 в присутствии безводного HF (общий выход 24,3%) [447].

Описание синтеза



Трис(трифторацетат) фтороглобина [447]. В стеклянную ампулу (см. примечание) помещают 12,6 г (0,1 моль) фтороглобина и 94,5 г (0,45 моль) трифторуксусного ангидрида [448], ампулу запаявают и нагревают 20 ч при 150°C. После охлаждения содержимое ампулы переносят в колбу Вюрца емкостью 100 мл и отгоняют избыток трифторуксусного ангидрида и образовавшийся трифторуксусную кислоту. Остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 100—102°C при 2 мм рт. ст., которая закисилизовывается при охлаждении льдом. Выход трис(трифторацетата) фтороглобина 27 г (64,7%); т. пл. 17—18°C (из пентана); d_4^{20} 1,3973; d_4^{25} 1,6044 [447].

1,3,5-Трис(пентафторэтокс)бензол [447]. В азотированной нержавеющей стали емкостью 100 мл, снабженной иглообразным пентилем, помещают 20,7 г (0,05 моль) трис(трифторацетата) фтороглобина и вводят 32 г 85%-ной (0,25 моль, 100%-ной) SF_6 и 5 г HF (о загрузке SF_6 и HF см. примечания 1 и 2 на с. 227). Аккумулятор нагревают на масляной бане 3 ч при 100°C, 3 ч при 150°C и 6 ч при 175°C. После охлаждения выпускают через пентиль га-

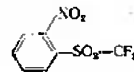
зообразные продукты реакции в ловушку со щелочью. Содержимое аккумулятора переносят в колбу для перегонки с водяным паром и перегоняют. Продукт фторирования извлекают из дистиллята эфиром (3 раза по 50 мл). Эфирный экстракт промывают 10%-ным раствором NaOH , водой и сушат над Na_2SO_4 . Эфир отгоняют и продукт перегоняют в вакууме. Выход 1,3,5-трис(пентафторэтокс)бензола 17,9 г (74,8%); т. кип. 78—80°C при 20 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,5355; d_4^{25} 1,6129 [447].

2,4,6-Трис(пентафторэтокс)нитробензол [447]. В трехгорлом реакторе емкостью 30 мл, снабженном мешалкой, каплевой воронкой и обычным холодильником с хлоркальциевой трубкой, готовят нитрующую смесь из 5 мл HNO_3 (4,152) и 15 мл 20%-ного олеума. При 20°C и перемешивании прибавляют по каплям 14,4 г (0,03 моль) 1,3,5-трис(пентафторэтокс)бензола. Затем реактор нагревают до 100°C и перемешивают 2 ч при этой температуре и 6 ч при 120°C. Реакционную смесь охлаждают и вытесняют налед. Органический слой извлекают эфиром (3 раза по 50 мл), эфирный экстракт промывают: водой, 10%-ным раствором Na_2CO_3 , водой и сушат над Na_2SO_4 . Эфир отгоняют и продукт перегоняют в вакууме. Выход 2,4,6-трис(пентафторэтокс)нитробензола 9,7 г (61,9%); т. кип. 103—104°C; d_4^{20} 1,3538; d_4^{25} 1,6602 [447].

2,4,6-Трис(пентафторэтокс)анилин [447]. В колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 5,25 г (0,01 моль) 2,4,6-трис(пентафторэтокс)нитробензола, 200 мл метанола и раствор 12,3 г (0,05 моль) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 15 мл 35%-ной HCl . Смесь кипятят 1 ч, а затем отгоняют 150—160 мл метанола. Амин отгоняется вместе с растворителем. Дистиллят разбавляют водой и амин извлекают эфиром (3 раза по 50 мл). Эфирный экстракт промывают водой и сушат над Na_2SO_4 . Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 91—94°C при 20 мм рт. ст., которая постепенно закристаллизовывается. Продукт очищают перекристаллизацией из гексана. Выход 2,4,6-трис(пентафторэтокс)анилина 4,1 г (81,8%); т. пл. 31—31,5°C [447].

Примечание. Реакцию можно проводить также в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 70 мл, снабженном рычажным пентилем, с охлаждающей водой и холодильной или фторосистемой.

ТРИФТОРМЕТИЛ-О-НИТРОФЕНИЛСУЛЬФОН

 $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{SO}_2\text{CF}_3$

Мол. масса 258

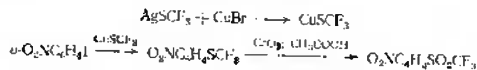
Трифторметил-о-нитрофенилсульфон - бесцветное кристаллическое вещество. Растворим в обычных органических растворителях, нерастворим в воде. Т. пл. 40—41°C [449], 45—46°C [450].

Методы получения

Трифторметил-*о*-нитрофенилсульфон получают окислением трифторметил-*о*-фталилсульфонсульфида $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2$ в уксусной кислоте с последующим омылением и окислением трифторметил-*о*-аминифенилсульфида до трифторметил-*о*-нитрофенилсульфона (общий выход 31,7%) [449], а также окислением трифторметил-*о*-нитрофенилсульфида, синтезированного взаимодействием *о*-хлорнитробензола с трифторметилхлоридом меди [450], действием CrO_3 в уксусной кислоте (общий выход 71,7%) [450].

Предлагаемый метод основан на способе [450].

Описание синтеза



Трифторметилхлорид меди. В трехгорлый реактор емкостью 50 мл, снабженный мешалкой, обратным холодильником со счетчиком пузырьков с концентрированной H_2SO_4 , трубкой для ввода газа, предварительно пропустив сухим, свободным от кислорода азотом, помещают 4,1 г (0,02 моль) трифторметилхлорида серебра [16, с. 290], 2,9 г (0,02 моль) CuBr и 20 мл безводного ацетонитрила (замечание 1). Содержимое реактора нагревают, перемешивая, в токе азота 30 мин при 80–100°C. Горячую смесь фильтруют для отделения от осадка AgBr , который промывают горячей ацетонитрилом. Бесцветный фильтрат упаривают в вакууме досуха. Выход трифторметилхлорида меди 3,2 г (100%).

Трифторметил-*о*-нитрофенилсульфид [450]. В четырехгорлый реактор емкостью 10 мл, снабженный мешалкой, термометром, трубкой для ввода газа и обратным холодильником со счетчиком пузырьков с концентрированной H_2SO_4 , предварительно пропустив сухим, свободным от кислорода азотом, помещают 1,2 г (0,005 моль) *о*-хлорнитробензола, 7 мл безводного *N*-метилпирролидона (замечание 2) и 1,6 г (0,01 моль) трифторметилхлорида меди. Размешивают в токе азота 7 ч при 155–160°C. Пасту охлаждают, реакционную смесь разбавляют 30 мл воды, осадок отфильтровывают и промывают эфиром. Фильтрат экстрагируют эфиром (3 раза по 15 мл). Соединенные эфиры выливают 4–5 раз промывая водой и сушат над MgSO_4 . Эфир отгоняют, продукт перегоняют в вакууме. Выход трифторметил-*о*-нитрофенилсульфида 0,86 г (78%); т. кип. 122–123°C при 22 мм рт. ст. [449, 450]; n_D^{20} 1,5790 [449].

Трифторметил-*о*-нитрофенилсульфон. В двухгорлый реактор емкостью 15 мл, снабженный мешалкой и обратным холодильником, помещают 1,1 г (0,005 моль) трифторметил-*о*-нитрофенилсульфида, 2 г (0,02 моль) CrO_3 и 5 мл ледяной уксусной кислоты. Кипятят при перемешивании 15 ч, смесь охлаждают и выливают на лед.

Продукт извлекают эфиром (3 раза по 15 мл) и сушат над MgSO_4 . После упаривания эфира растаивают вязкий маслянистый остаток с остатком и через 3 ч отфильтровывают образовавшиеся кристаллы. Выход трифторметил-*о*-нитрофенилсульфона 1,14 г (92%); т. пл. 45–46°C [450].

Примечания

1. Для получения безводного ацетонитрила, продвигая реакцию дважды перестройкой над P_2O_5 , а затем над прокаленным K_2CO_3 .

2. Реакцию можно проводить также в безводной хлорной. В этом случае водный экстракт для связывания хлорида обрабатывают 15%-ной HCl .

ФЕНИЛ(3,3-ТРИФТОР-1,2-ДИХЛОРПРОПЕНИЛ)СУЛЬФОН



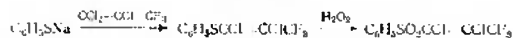
Мол. масса 305

Фенил(3,3,3-трифтор-1,2-дихлорпропенил)сульфон бесцветная жидкость. Хорошо растворим в бензоле, четыреххлористом углероде, гексане, труднее — в спирте, нерастворим в воде. Т. кип. 118,5–119,5°C при 3 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5341; d_4^{20} 1,5552 [451].

Методы получения

Фенил(3,3,3-трифтор-1,2-дихлорпропенил)сульфон получают взаимодействием 3,3,3-трифтор-1,1,2-трихлорпропена с тиофенолятом натрия в последующем окислением образующегося фенил(3,3,3-трифтор-1,2-дихлорпропенил)сульфида перекисью водорода (общий выход 62%) [451].

Описание синтеза

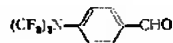


Фенил(3,3,3-трифтор-1,2-дихлорпропенил)сульфид. В предварительно пропустив сухим, свободным от кислорода азотом трехгорлый реактор емкостью 25 мл, снабженный мешалкой и обратным холодильником, защищенным трубкой с аскаридом, помещают 2,2 г (0,02 моль) тиофенола, прибавляют раствор метилата натрия (из 0,46 г металлического натрия и 5 мл безводного метанола), перемешивают 10 мин и отгоняют метанол в вакууме досуха. В реактор впускают азот, к получаемому тиофеноляту натрия прибавляют 10 мл безводного диоксана, перемешивают до получения однородной суспензии и вносят раствор 3,99 г (0,02 моль) 3,3,3-трифтор-1,1,2-трихлорпропена [452; 153, с. 72] и 5 мл диоксана. Смесь кипятят при перемешивании 2,5 ч, охлаждают и выливают в 50 мл воды. Выпавшее масло извлекают эфиром (3 раза по 15 мл). Экстракт промывают водой, 10 мл 5%-ного раствора NaOH , водой и сушат над Na_2SO_4 . Растворитель отгоняют, продукт перегоняют

в вакууме. Выход фенил(3,3,3-трифтор-1,2-дихлорпропенил)сульфида 3,6 г (66%); т. кип. 87°C при 3 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5417 [451].

Фенил(3,3,3-трифтор-1,2-дихлорпропенил)сульфон. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 2,73 г (0,01 моль) фенил(3,3,3-трифтор-1,2-дихлорпропенил)сульфида, 6 мл ледяной уксусной кислоты, 3 мл 30%-ной (0,03 моль 100%-ной) H_2O_2 и нагревают 3 ч при 100°C. Смесь выливают на лед и выпавшее масло извлекают эфиром (3 раза по 15 мл). Экстракт промывают водой и сушат над Na_2SO_4 . Растворитель отгоняют, продукт перегоняют в вакууме. Выход фенил(3,3,3-трифтор-1,2-дихлорпропенил)сульфона 2,87 г (94%); т. кип. 118,5—119,5°C при 3 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5341 [451].

N,N-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)-*п*-АМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИД



$C_{10}H_8F_6NO$

Мол. масса 257

N,N-Бис(трифторметил)-*п*-аминобензальдегид — бесцветная жидкость с приятным запахом. Растворим в обычных органических растворителях, нерастворим в воде. Легко окисляется на воздухе. Т. кип. 113°C при 46 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4619 [454].

Методы получения

N,N-Бис(трифторметил)-*п*-аминобензальдегид получают заменой аминогруппы на бром и **N,N-бис(трифторметил)-*п*-фенилендиамин** с последующим взаимодействием с магнием и ортомуравьиным эфиром по Чичибабину (общий выход 25,8%) [454].

Описание синтеза



***п*-Бром-N,N-бис(трифторметил)анилин.** В трехгорлый реактор емкостью 100 мл, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 12,2 г (0,05 моль) **N,N-бис(трифторметил)-*п*-фенилендиамина** (см. с. 259) и 20 мл 20%-ной HBr , охлаждают до 2°C и постепенно при интенсивном перемешивании прибавляют по каплям раствор 3,5 г (0,05 моль) $NaNO_2$ в 10 мл воды. Перемешивают 15—20 мин и отфильтровывают раствор соли диазотия от нерастворимых примесей, собирают фильтрат в охлажденную колбу Вульзена.

В трехгорлом реакторе емкостью 250 мл, снабженном мешалкой и обратным холодильником, растворяют свежеприготовленную $SiBr_4$ (примечание 1) и 20 мл 20%-ной HBr и медленно при перемешивании и 5°C приливают профильтрованный раствор соли

диазотия. Смесь постепенно нагревают до 100°C, перемешивают 1 ч при этой температуре, охлаждают и извлекают эфиром (3 раза по 50 мл). Эфирный экстракт промывают 5%-ным раствором $NaOH$, водой и сушат над Na_2SO_4 . После отгонки эфира продукт перегоняют в вакууме. Выход ***п*-бром-N,N-бис(трифторметил)анилина** 6,5 г (42,2%); т. кип. 83—85°C при 45 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4295; d_4^{20} 1,6756 [454].

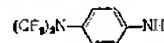
N,N-Бис(трифторметил)-*п*-аминобензальдегид. В предварительном продуктом сухим, свободным от кислорода азотом трехгорлом реакторе емкостью 100 мл, снабженном мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, защищенным трубкой с аскаритом, обычным образом готовят реактив Гриньяра из 4 г (0,013 моль) **N,N-бис(трифторметил)-*п*-броманилина** и 0,37 г (0,016 моль) Mg в 30 мл безводного эфира. Раствор нагревают до кипения и прибавляют по каплям 1,7 г (0,012 моль) свежеприготовленного ортомуравьиного эфира в 5 мл безводного эфира. Смесь кипятят 5 ч, охлаждают, прибавляют 7 мл 20%-ной HCl и 20 г измельченного льда. Эфирный слой отделяют, а водный извлекают эфиром (2 раза по 50 мл). Соединенные эфирные вытяжки упаривают, остаток нагревают до 100°C с 1,5 мл H_2SO_4 (д. 1,84) и 10 мл воды. После охлаждения органический слой извлекают эфиром (3 раза по 15 мл), эфирный экстракт промывают водой и сушат над Na_2SO_4 . Эфир отгоняют, продукт перегоняют в вакууме с токе сухого, свободного от кислорода азота. Выход **N,N-бис(трифторметил)-*п*-аминобензальдегида** 2 г (61%); т. кип. 113°C при 46 мм рт. ст. [454] (примечание 2).

Примечания

1. $SiBr_4$ получают следующим образом. В круглодонной колбе растворяют при нагревании 12 г $SiHCl_3$ в 40 мл воды и прибавляют 7 г KOH в 20 мл воды. К этому раствору медленно при перемешивании добавляют 3 г $Na_2SO_3 \cdot H_2O$ в 10 мл воды. Смесь дают oxidizirovatsya, выпавший осадок промывают деионизированной водой и растворяют в 20 мл 20%-ной HBr .

2. **N,N-бис(трифторметил)-*п*-аминобензальдегид** следует хранить в продуктах сухим, свободным от кислорода азота, заваривая выпухом, так как при соприкосновении с воздухом он легко превращается в соответствующую кислоту.

N,N-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)-*п*-ФЕНИЛЕНДИАМИН



$C_{10}H_8F_6N_2$

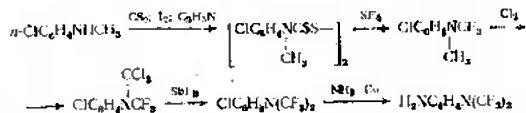
Мол. масса 244

N,N-Бис(трифторметил)-*п*-фенилендиамин — бесцветная жидкость с приятным запахом. Растворим в обычных органических растворителях, нерастворим в воде. Т. кип. 85°C при 15 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4320; d_4^{20} 1,4562 [454]; т. пл. ацетильного производного 143°C [454].

Методы получения

N,N-Бис(трифторметил)-*п*-фенилендиамин получают фторированием *Sn*(*N*-метил-*N*-*п*-хлорфенил)тиурамдисульфида [455] действием SF_6 , хлорированием полученного продукта, фторированием образовавшегося *п*-хлор-*N*-трифторметил-*N*-трихлорметиланилина SbF_5 [456] и дальнейшей заменой атома хлора на аминогруппу [454] (общий выход 26,2%).

Описание синтеза



Бис(*N*-метил-*N*-*п*-хлорфенил)тиурамдисульфид [455]. В трехгорлый реактор емкостью 2 л, снабженный мешалкой, кварцевой порочкой и обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой, помещают 141,5 г (1 моль) *п*-хлор-*N*-метиланилина, 90 мл безводного CS_2 и 80 г безводного пиридина (1 моль). Смесь нагревают до кипения и при энергичном перемешивании прибавляют до кипения и при энергичном перемешивании прибавляют до кипения 127 г (0,5 моль) воды и 400 мл безводного CS_2 . Перемешивают при температуре кипения до исчезновения окраски воды, охлаждают, отфильтровывают неводородородную соль шприцами, фильтрат упаривают досуха. Остаток растворяют в 700 мл бензола, промывают 5%-ной HCl , водой, 5%-ным раствором Na_2SO_3 до обесцвечивания, водой и сушат над Na_2SO_4 . После отделения от осадителя бензольный раствор пропускать через колонку с Al_2O_3 и упаривают досуха. Выход бис(*N*-метил-*N*-*п*-хлорфенил)тиурамдисульфида 155,5 г (72%); т. пл. 171°C [455].

***п*-Хлор-*N*-метил-*N*-трифторметиланилин** [455]. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 50 мл, снабженный игольчатым вентилем, помещают 7,4 г (0,02 моль) бис(*N*-метил-*N*-*п*-хлорфенил)тиурамдисульфида, охлаждают жидким азотом, вакуумируют до остаточного давления 0,1 мм рт. ст. и через вентиль конденсируют 5,2 г 85%-ной (0,04 моль 100%-ной) SF_6 (см. примечание 2 на с. 227). Автоклав нагревают 8 ч при 120°C, охлаждают, открывают вентиль и вытесняют газообразные продукты реакции и дозупку со щелочью. Вещество извлекают из автоклава эфиром. Эфирный раствор промывают водой, 5%-ным раствором NaHCO_3 , водой и сушат над Na_2SO_4 . Растворитель отгоняют и продукт перегоняют в вакууме. Выход *п*-хлор-*N*-метил-*N*-трифторметиланилина 5,9 г (70%). Т. кип. 76–77°C при 17 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4678; d_4^{20} 1,3183 [457] (примечание 1).

***п*-Хлор-*N*-трифторметил-*N*-трихлорметиланилин** [456]. В кварцевую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником (примечание 2) и трубкой для про-

пускания хлора диаметром 5 мм, помещают 75 г (0,35 моль) *п*-хлор-*N*-метил-*N*-трифторметиланилина, 0,5 г азодизобутиротриэтила и 0,1 г уротропина. Хлорируют на бане из кварцевого стекла с серной кислотой при УФ-облучении (лампа ПРК-7) 2 ч при 60–70°C, 5 ч при 90°C, 13 ч при 100–105°C и 4 ч при 110°C. Содержимое колбы перегоняют в вакууме с небольшим дефлегматором при 0,4 мм рт. ст., собирая следующие фракции: I — т. кип. 80–82°C, n_D^{20} 1,5039, 8,5 г (в основном монохлорпроизводное); II — т. кип. 82–85°C, n_D^{20} 1,5043, 42 г (продукты некаталитического хлорирования); III — т. кип. 85–88°C, n_D^{20} 1,5074, 40 г (*п*-хлор-*N*-трифторметил-*N*-трихлорметиланилин). Фракции I и II объединяют и хлорируют еще 2 ч при 110°C с добавкой 0,2 г азодизобутиротриэтила и 0,05 г уротропина, перегоняют в вакууме при 0,4 мм рт. ст., собирая фракцию с т. кип. 86–88°C, которую присоединяют к основному продукту предыдущей перегонки. Объединенные фракции перегоняют в вакууме. Общий выход *п*-хлор-*N*-трифторметил-*N*-трихлорметиланилина 80,6 г (71%); т. кип. 86–88°C при 0,4 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5071 [456].

***п*-Хлор-*N*-бис(трифторметил)анилин** [458]. В круглодонную кварцевую колбу емкостью 200 мл, снабженную обратным холодильником, защищенным трубкой с P_2O_5 , помещают 47 г (0,15 моль) *п*-хлор-*N*-трифторметил-*N*-трихлорметиланилина, 30 г (0,168 моль) прокаленной SbF_5 (см. примечание 2 на с. 231) и 0,3 г SbF_5 . Смесь осторожно нагревают на пламени горелки и кипятят 4–5 мин. После охлаждения содержимое колбы обрабатывают 200 мл 20%-ной HCl , органический слой извлекают эфиром (3 раза по 100 мл). Эфирный экстракт промывают 15%-ной HCl до удаления солей сульфмы (см. примечание 3 на с. 231), затем водой и сушат над Na_2SO_4 . Эфир отгоняют, продукт перегоняют в вакууме. Выход *п*-хлор-*N*-бис(трифторметил)анилина 33 г (85%); т. кип. 75–76°C при 50 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4122; d_4^{20} 1,4670 [458] (примечание 3).

***N,N*-Бис(трифторметил)-*п*-фенилендиамин** [454]. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 150 мл, снабженный игольчатым вентилем, помещают 20 г (0,076 моль) *п*-хлор-*N,N*-бис(трифторметил)анилина, 50 мл H_2O и охлаждают до –70°C. Прибавляют 50 мл жидкого NH_3 , 10 г SnCl_4 , 4 г порошка меди, закрывают автоклав и нагревают 10 ч при 240°C. После охлаждения избыток NH_3 вытесняют через вентиль, автоклав открывают и обрабатывают содержимое эфиром. Эфирный раствор промывают водой и сушат над Na_2SO_4 . После отгонки эфира продукт перегоняют. Выход *N,N*-бис(трифторметил)-*п*-фенилендиамина 16,8 г (86,5%); т. кип. 85°C при 15 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4320; d_4^{20} 1,4562 [454].

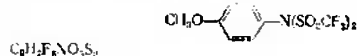
Примечания

1 *п*-Хлор-*N*-метил-*N*-трифторметиланилин может быть получен также фторированием SF_6 *N*-метил-*N*-*п*-хлорфенилтиокарбамидхлорида [455].

2 Хлорид-анилин можно синтезировать из хлорид-анилина и концентрированной H_2SO_4 , соединен с системой охлаждения для поглощения HCl .

3. Фторирование *п*-хлор-*N*-трифторметил-*N*-трихлорметиланилина может быть проведено в анилин с температурой 110° [436].

***N,N*-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)-*п*-АНИДИН**



Мол. масса 387

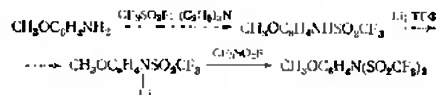
N,N-Бис(трифторметилсульфонил)-*п*-анидин — бесцветное кристаллическое вещество. Хорошо растворим в обычных органических растворителях, нерастворим в воде. Т. пл. 66–67°C [459].

Методы получения

N,N-Бис(трифторметилсульфонил)-*п*-анидин получают ступенчатым ацилированием *п*-анидина фторангидридом трифторметансульфокислоты (общий выход 37%) [459].

Предлагаемый метод является удешевлением этого способа.

Описание синтеза



***N*-Трифторметилсульфонил-*п*-анидин.** В автоклав из нержавеющей стали емкостью 50 мл, снабженный иглообразным вентиляем, помещают 7,4 г (0,06 моль) *п*-анидина и 15 мл триэтиламина. Автоклав охлаждают жидким азотом, вакуумируют до остаточного давления 1–2 мм рт. ст. и конденсируют в него через вентиль 10 г (0,07 моль) фторангидрида трифторметансульфокислоты [16, с. 294] (примечание 1). Автоклав нагревают на масляной бане 20 ч при 100°C, охлаждают, выпускают через вентиль избыток газа, и содержащее автоклав обрабатывают 50 мл 20%-ной HCl. Вещество из автоклава извлекают эфиром (3 раза по 50 мл). Эфирные вытяжки промывают водой и сушат над Na₂SO₄. Эфир отгоняют, продукт перегоняют в вакууме. Выход *N*-трифторметилсульфонил-*п*-анидина 8,5 г (55,5%); т. кип. 125°C при 1,5 мм рт. ст.; т. пл. 38–40°C [466].

***N,N*-Бис(трифторметилсульфонил)-*п*-анидин** [459]. В предварительно продутый сухим, свободным от кислорода азотом трехгорлый реактор емкостью 100 мл, снабженный мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 6 г (0,0235 моль) *N*-трифторметилсульфонил-*п*-анидина и 30 мл безводного тетрагидрофурана. Раствор нагревают до кипения и прибавляют при перемешивании 0,3 г (0,044 моль) металлического ли-

тия в виде тонких полосок длиной 10–12 мм и шириной 1,5–2 мм. Размешивают 1 ч при температуре кипения, горячий раствор отделяют от осадка декантированием и упаривают растворитель в вакууме досуха.

В автоклав из нержавеющей стали емкостью 50 мл, снабженный иглообразным вентиляем, помещают сухую литиевую соль и 15 мл безводного тетрагидрофурана-1,1-диоксида. Автоклав охлаждают жидким азотом, вакуумируют до остаточного давления 1–2 мм рт. ст. и конденсируют через вентиль 7 г (0,046 моль) фторангидрида трифторметилсульфокислоты (примечание 1). Автоклав нагревают 20 ч при 100°C, охлаждают и содержащее выпускают в воду. Вещество извлекают эфиром (3 раза по 30 мл), эфирные вытяжки промывают 5%-ным раствором NaOH (примечание 2), водой и сушат над Na₂SO₄. Эфир отгоняют, продукт перегоняют в вакууме (примечание 3). Выход *N,N*-бис(трифторметилсульфонил)-*п*-анидина 3,35 г (67% на исчисленный в реакцию *N*-трифторметилсульфонил-*п*-анидин); т. кип. 97°C при 0,15 мм рт. ст.; т. пл. 66–67°C (из пентана) [459].

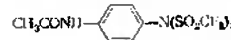
Примечания

1. Для отбора периодичного количества CF₃SO₂F и его загрузки в автоклав пользуются обычной резиновой камерой от спортивного мяча. Вспененная сухая камера заполняется из баллона CF₃SO₂F, нижние клапаны пережимают зажимом. После вакуумирования охлажденного автоклава вентиль закрывают, присоединяют к нему шланг и, сняв зажим, постепенно открывают вентиль.

2. Из смеси эфирных вытяжек после обработки HCl выделяют 2,7 г исходного *N*-трифторметилсульфонил-*п*-анидина.

3. Во время перегонки периодически осторожно прогревают паук с помощью горелки по избежанию кристаллизации продукта.

***N,N*-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)-*N'*-АЦЕТИЛ-*п*-ФЕНИЛЕНДИАМИН**



С₁₆H₁₇F₆N₃O₄S₂

Мол. масса 414

N,N-Бис(трифторметилсульфонил)-*N'*-ацетил-*п*-фенилендиамин — бесцветное кристаллическое вещество. Растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т. пл. 151–153°C [461].

Методы получения

N,N-Бис(трифторметилсульфонил)-*N'*-ацетил-*п*-фенилендиамин получают ацилированием литиевой соли *N*-трифторметилсульфонил-*п*-толуидина фторангидридом трифторметилсульфокислоты, окислением полученного *N,N*-бис(трифторметилсульфонил)-*п*-толуидина до соответствующей карбоновой кислоты и превращением последней по Шмидту в аминопроизводное с одномоментным ацилированием (общий выход 60,5%) [461].

Предлагаемый метод является удешевлением этого способа.

$$\begin{array}{c} \text{(CF}_3\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{)}_2 \xrightarrow{\text{Li}} \text{(CF}_3\text{SO}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{)}_2\text{Li} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{SO}_2\text{P}} \\ \text{(CF}_3\text{SO}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{)}_2\text{P} \xrightarrow{\text{Li}} \text{(CF}_3\text{SO}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{)}_2\text{P} \xrightarrow{\text{C}_2\text{O}_5} \text{(CH}_3\text{CO)}_2\text{O} \\ \text{(CF}_3\text{SO}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{)}_2\text{P} \xrightarrow{\text{NaOH, H}_2\text{SO}_4, \text{(CH}_3\text{CO)}_2\text{O}} \text{(CF}_3\text{SO}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{)}_2\text{NHCOCCH}_3 \end{array}$$

N,N - Бис(трифторметилсульфонил) - N' - метил - л - фенилгидрамин. В трехгорлый реактор емкостью 30 мл, снабженный мешалкой и обратным холодильником, помещают 0,5 г (0,0012 моль)

N#Cc1ccc2c(c1)c(c[nH]2)C(=O)O

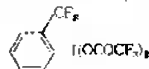
4-Нитро-1-трифторметилнафталин. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 100 мл. снабженный вольфрамовым рентгеном, помещают 11 г. (0,05 моль) 4-нитро-1-фенилтольной кислоты. Автоклав закрывают крышечкой с прокладкой из фторопласта-4, охлаждают жидким азотом (см. примечание 1 к с. 227), вакуумируют до ос-

таточного давления 1 мм рт. ст. и конденсируют через вентиль 20 г 85%-ной (0,15 моль 100%-ной) SF_6 в 20 г (1 моль) безводного HF (о загрузке в алкоксид SF_6 и HF см. примечание 2 на с. 227). Алкоксид нагревают 10 ч при 50°C, охлаждают и выпускают через вентиль газообразные продукты реакции (SOF_2 , HF , SF_6) в ловушку со щелочью. Затем алкоксид открывают, содержимое выливают в сосуд из полиэтилена на 200—300 г льда, экстрагируют эфиром (2 раза по 100 мл), эфир отгоняют. Остаток кипятят 30 мин с 100 мл 10%-ного раствора KOH и перегоняют с водяным паром. Нитропропановое извлекают из дистиллята эфиром (2 раза по 100 мл), сушат над MgSO_4 и отгоняют эфир. Продукт кристаллизуют из пентана. Выход 4-нитро-1-трифторметилбензотрифторида 10 г (83%); т.пл. 49°C; т.ки. 128—130°C при 5 мм рт. ст. [463].

4-Амино-1-трифторметилнафталин. В круглодонную длиннокорпусную колбу емкостью 100 мл, снабженную прищипывающей насадкой с крапом, помещают 4,2 г (0,02 моль) 4-нитро-1-трифторметилнафталина, 50 мл метанола и 0,01 г платинового катализатора (см. примечание). Колбу эвакуируют до остаточного давления 5—10 мм рт. ст., заполняют водородом и гидрируют, перемешивая на магнитной мешалке при 20°C под давлением водорода около 40 мм рт. ст. до поглощения расчетного количества газа. Раствор отфильтровывают от платины, метанол отгоняют в вакууме водоструйного насоса и продукт кристаллизуют из пентана. Выход 4-амино-1-трифторметилнафталина 3,6 г (96%); т.пл. 86°C [463].

Примечание. Платиновый катализатор для гидрирования нитроароматических (PtO_2) состоит по методу [46], с. 357.

м-БИС(ТРИФТОРАЦЕТОКСИ)ИОДБЕНЗОТРИФТОРИД [м-ТРИФТОРМЕТИЛБИС(ТРИФТОРАЦЕТОКСИ)ИОДБЕНЗОЛ]



$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{F}_{10}\text{O}_4$

Мол. вес 408

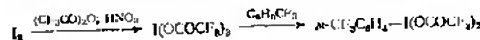
м-Бис(трифторацетокси)иодбензотрифторид — бесцветное кристаллическое вещество. Растворим в эфире, хлороформе, хлористом метане. Гидролизуетсся водой. Т. пл. 99—100°C [465].

Методы получения

м-Бис(трифторацетокси)иодбензотрифторид получают реакцией бензотрифторида с трис(трифторацетатом) иода в среде трифторуксусной кислоты (выход 91%) [465] или взаимодействием м-иодобензотрифторида с трифторуксусной кислотой (выход 72%) [465].

Описание синтеза

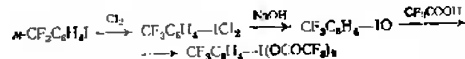
1. Бис(трифторацетокс)иодирование бензотрифторида



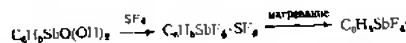
Трис(трифторацетат) иода [466]. В двухгорлый реактор емкостью 50 мл, снабженный мешалкой и обратным холодильником со счетчиком пузырьков, заполненным концентрированной H_2SO_4 , помещают 2,54 г (0,01 моль) тщательно измельченного сухого иода и 20 мл трифторуксусной ангидрида [446]. Полученную суспензию охлаждают до -40°C и при энергичном перемешивании добавляют через обратный холодильник по каплям 2,54 мл (0,061 моль) дымящей HNO_3 ($d=1,52$). Реакционную смесь нагревают до 20°C и перемешивают 1 ч. Раствор упаривают досуха в вакууме сначала водоструйного, а затем масляного насоса, остаток сушат при 0,2 мм рт. ст. и 40°C в течение 10 ч. Выход 4,4 г (91%) [466].

м-Бис(трифторацетокс)иодбензотрифторид. В двухгорлый реактор емкостью 50 мл, снабженный мешалкой и счетчиком пузырьков, заполненным концентрированной H_2SO_4 , в сухой камере помещают 3,78 г (0,0063 моль) трис(трифторацетата) иода, 15 мл безводной трифторуксусной кислоты и 5 мл трифторуксусного ангидрида. Раствор охлаждают до -30°C и, перемешивая при этой температуре, прибавляют по каплям 1,9 г (0,013 моль) бензотрифторида и 5 мл безводной трифторуксусной кислоты. Постепенно нагревают до 20°C и оставляют при этой температуре на 7 суток. Трифторуксусную кислоту и ангидрид отгоняют в вакууме водоструйного, а затем масляного насоса при 0,2 мм рт. ст. Сухой остаток промывают пентаном. Продукт очищают, растворяя в минимальном количестве абсолютного эфира и высаживая пентаном. Выход м-бис(трифторацетокс)иодбензотрифторида 2,95 г (91%); т. пл. 99—100°C [465].

II. Трифторацетилирование м-трифторметилдобензола



м-(Дихлориод)бензотрифторид. В трехгорлый реактор емкостью 150 мл, снабженный мешалкой, барботером для введения хлора и обратным холодильником со счетчиком пузырьков, заполненным концентрированной H_2SO_4 , помещают 13,6 г (0,05 моль) м-иодбензотрифторида [467], 30 мл безводного хлороформа и 25 мл безводного нитрофенольного эфира (т. кип. 50—60°C). В реактор при перемешивании и 0°C пропускают ток сухого хлора с такой скоростью, чтобы обеспечить его максимальное поглощение. При этом выпадает желтый осадок (дихлориод)производного. Через 30 мин после окончания выпадения осадка пропускание хло-



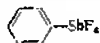
ра перекрашивают и в реактор добавляют еще 50 мл петролейного эфира (т. кип. 50–60°C). Выпавшие кристаллы отделяют фильтрованием, дважды промывают на фильтре небольшими порциями петролейного эфира (т. кип. 50–60°C) и сушат на воздухе. Выход белесо-желтых кристаллов *м*-(дихлорнол)бензотрифторида 12,4 г (72%); т. разл. 74–75°C [465].

м-Иодобензотрифторид. В ступке, охлаждаемой до –10°C, растирают 12,4 г (0,0425 моль) *м*-(дихлорнол)бензотрифторида с 13 г (0,045 моль) $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и 25 г измельченного льда до образования густой пасты. К пасте при тщательном растирании порциями по 4–5 мл добавляют 35 мл 5 н. NaOH. После этого смесь растирают до получения белой сметанообразной суспензии, добавляют 40 мл воды и оставляют на 12 ч. Всю массу фильтруют, осадок промывают на фильтре небольшими порциями воды до нейтральной реакции и сушат на воздухе. Сухой осадок размешивают с 10 мл безводного хлороформа, фильтруют и сушат на воздухе. Выход *м*-иодобензотрифторида 7,7 г (74%); т. разл. 180°C [465].

м-Бис(трифторацетоксиг)иодбензотрифторид. В трехгорлом реакторе емкостью 100 мл, снабженном мешалкой, капельной воронкой и счетчиком пузырьков, заполненным концентрированной H_2SO_4 , суспендируют 7,5 г (0,026 моль) *м*-трифторметилодобензила в 25 мл безводного хлористого метилена. При –10°C и перемешивании к суспензии прибавляют по каплям 35 мл безводной трифторуксусной кислоты, дают смесь нагреться до комнатной температуры и размешивают 30 мин. Реактор охлаждают до –30°C и прибавляют по каплям при перемешивании 15 мл трифторуксусного ангидрида. После самопроизвольного повышения температуры до комнатной полученный раствор фильтруют, фильтрат упаривают досуха и в вакууме сначала водоструйного, а затем масляного насоса при 0,2 мм рт. ст. Выход *м*-бис(трифторацетоксиг)иодбензотрифторида 9,46 г (72%); т. пл. 99–100°C [465] (см. примечание).

Примечание. Получаемый таким образом продукт не требует дальнейшей очистки.

ФЕНИЛТЕТРАФТОРСУРЬМА


 $C_{12}H_9F_4$

Мол. масса 275

Фенилтетрафторсурьма — бесцветное кристаллическое вещество. Нерастворима в органических растворителях. Чрезвычайно легко окисляется влажной водой. Т. разл. в запаянном кварцевом капилляре 125–126°C [468].

Методы получения

Фенилтетрафторсурьму получают фторированием фенилстибиновой кислоты SF_6 (выход 94%) [468].

В кварцевую пробирку (примечание 1) помещают раствор 0,75 г (0,003 моль) фенилстибиновой кислоты [469] в 20 мл безводного хлористого метилена, охлаждают до –70°C, вакуумируют до остаточного давления 1 мм рт. ст. и из резиновой камеры (см. примечание 2) на с. 227) вводят 1,3 г 85%-ной (0,01 моль 100%-ной) SF_6 . После конденсации SF_6 убирают охлаждающую баню и дают смеси нагреться до 0°C. Через несколько минут начинает выпадать осадок. Газообразные продукты реакции удаляют в вакууме 20 мм рт. ст. При этом улетучивается некоторое количество растворителя. Затем в прибор выпускают воздух через колонку, заполненную P_2O_5 (примечание 2). Осадок быстро отфильтровывают в сухой камере на пористом фильтре, промывают 8 мл безводного хлористого метилена и переносят в кварцевую колбу емкостью 10 мл. Колбу вакуумируют до остаточного давления 1 мм рт. ст. и нагревают в вакууме при 60–65°C в течение 4 ч для разложения комплекса и удаления выделяющейся SF_6 . Выход фенилтетрафторсурьмы 0,77 г (94%); т. разл. 125–126°C в запаянном кварцевом капилляре [468] (примечание 3).

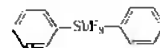
Примечания

1. Для проведения реакции используется кварцевая пробирка диаметром 35 мм и длиной 180 мм с винтовой вертикальной трубкой диаметром 10–12 мм и длиной 60 мм, которая посредством толстостенной кварцевой трубки соединяется с трехходовым краном. Пробирка тщательно высушивается в вакууме и нагревается в пламени горелки.

2. Колонка для заправки прибором из воды и высушивания воздуха и других газов представляет собой стеклянную трубку длиной 450–500 мм и диаметром 30–35 мм. К одному концу трубки присоединяют кран, соединяющий эту трубку с прибором. Другой конец колонки плотно закрывают каучуковой пробой с клапаном и на нее устанавливают клапан, служащий для регулирования скорости поступления газа в колону. Колонку заполняют смесью прокалиной стеклянной пемзы и P_2O_5 (по 0,5–0,8 г).

3. Полученный продукт не требует дальнейшей очистки. Фенилтетрафторсурьму хранят в тщательно высушенных с запаянных кварцевых андулах.

ДИФЕНИЛТРИФТОРСУРЬМА


 $C_{12}H_{10}F_3$

Мол. масса 333

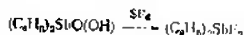
Дифенилтрифторсурьма — бесцветное кристаллическое вещество. Растворима в хлористом метилене, хлороформе, бензоле. Плохо растворима в воде; при упаривании водный растворитель выделяется в виде гидрата [470]. Т. пл. 144–146°C [468, 471].

Методы получения

Дифенилтрифторсурьму получают фторированием дифенилсубиновой кислоты SF_6 (выход 98%) [468] или окислительным фторированием дифенилфторсурьмы дифторидом ксенона (выход 98%) [471].

Описание синтеза

1. Фторирование дифенилсубиновой кислоты [468]



В трехгорлую кварцевую колбу емкостью 100 мл, снабженную барботером и счетчиком пузырьков, заполненным концентрированной H_2SO_4 , помещают 4,8 г (0,012 моль) дифенилсубиновой кислоты [472] и 60 мл безводного хлористого метилена. При 0–10°C через полученную суспензию и резиназон кахеры (см. примечание 2) на с. 227) барботируют 5,1 г 85%-ной (0,04 моль 100%-ной) SF_6 . По мере пропускания SF_6 смесь становится полностью гомогенной. Через 5 мин после окончания реакции из раствора удаляют избыток SF_6 и газообразные продукты реакции в вакууме 20 мм рт. ст. При этом выделяется и некоторое количество растворителя. Затем в прибор выпускают воздух через колонку, заполненную P_2O_5 (см. примечание 2 на с. 268), раствор дифенилтрифторсурьмы переносят в кварцевую колбу и отгоняют растворитель в вакууме досуха. Выход дифенилтрифторсурьмы 3,68 г (98%); т.пл. 144–146°C [468] (примечание 1).

II. Окислительное фторирование дифенилфторсурьмы



Дифенилфторсурьма [473]. В полиэтиленовый сосуд емкостью 300 мл помещают 36 г (0,2 моль) фенилтрифторсилана [474] и 54 г (0,3 моль) SiF_4 в 180 мл воды (примечание 2). Сосуд закрывают пробкой и перемешивают содержимое в течение 24 ч при комнатной температуре на аппарате для встряхивания. Выпавшие игольчатые кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат и дважды перекристаллизуют из ацетона. Выход дифенилфторсурьмы 35,8 г (48%); т.пл. 157–158°C [473].

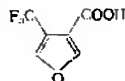
Дифенилтрифторсурьма [468]. В трехгорлый кварцевый реактор емкостью 50 мл, снабженный мешалкой, конденсатором и обратным холодильником со счетчиком пузырьков, заполненным концентрированной H_2SO_4 , помещают 0,59 г (0,02 моль) дифенилфторсурьмы, 15 мл безводного хлористого метилена и при перемешивании и 20°C прибавляют по каплям раствор 0,34 г (0,002 моль) дифторида ксенона в 15 мл безводного хлористого метилена (при-

мечание 3). Перемешивают 30 мин и отгоняют растворитель досуха в вакууме водоструйного насоса. Выход дифенилтрифторсурьмы 0,66 г (98%); т.пл. 144–146°C [471] (примечание 1).

Примечания

1. Полученный таким образом дифенилтрифторсурьма является достаточно чистой и может быть использована без дополнительного обработки.
2. Через некоторое время после смешения компонентов наблюдается небольшое расслоение в результате слабой жидкофазной реакции.
3. Во время прибавления XeF_2 к реакционной смеси выделяются пузырьки ксенона.

4-ТРИФТОРМЕТИЛФУРАН-3-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА



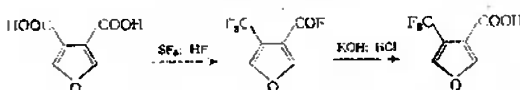
Мол. масса 180

4-Трифторметилфуран-3-карбоновая кислота — бесцветное кристаллическое вещество. Хорошо растворима в эфире, бензоле, труднее — в гексане, плохо растворима в воде. Т.пл. 129–130°C [475].

Методы получения

4-Трифторметилфуран-3-карбоновую кислоту получают непосредственным фторированием фуран-3,4-дикарбоновой кислоты SF_6 (выход 79%) [475].

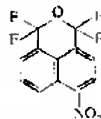
Описание синтеза



В автоклаве из нержавеющей стали емкостью 200 мл, снабженный игольчатым вентиляем, помещают 31,2 г (0,2 моль) фуран-3,4-дикарбоновой кислоты [476, с. 86] и 10 мл (0,5 моль) безводного HF. Автоклав закрывают крышкой из фторопласта-4, охлаждают жидким азотом (см. примечание 1 на с. 227), вакуумируют до остаточного давления 1 мм рт. ст., конденсируют в него через вентиль 76 г 85%-ной (0,6 моль 100%-ной) SF_6 (см. примечание 2 на с. 227) и нагревают на кипящей водяной бане 10 ч. После охлаждения газообразные продукты реакции выпускают в ловушку со щелочью, а к остатку осторожно при наружном охлаждении льдом с солью добавляют 30 г измельченного льда. Содержимое автоклава переносят в сосуд из полиэтилена, постепенно прибавляют 200 мл 20%-ного раствора KOH и перемешивают до полного

растворения продуктов реакции. Раствор кипятят с активированным углем, фильтруют, охлаждают и подкисляют 35%-ной HCl. Осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды, сушат на воздухе и дважды кристаллизуют из смеси бензола с гексаном (1:1). Выход 4-трифторметилфуран-3-карбоновой кислоты 28,6 г (79%); т. пл. 129—130°C [475].

2,2,9,9-ТЕТРАФТОР-5-НИТРОНАФТ[1,8-с,d]ПИРАН



$C_{14}H_5F_4NO_4$

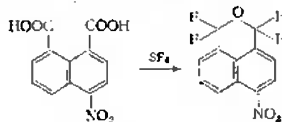
Мол. масса 287

2,2,9,9-Тетрафтор-5-нитронафт[1,8-с,d]пиран — бледно-желтое кристаллическое вещество. Растворим в спирте, безазоле, нерастворим в воде. Т. пл. 84—86°C [477].

Методы получения

2,2,9,9-Тетрафтор-5-нитронафт[1,8-с,d]пиран получают фторированием 4-нитронафталевой кислоты SF_6 (выход 85%) [477].

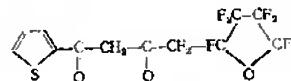
Описание синтеза



В автоклав из нержавеющей стали емкостью 100 мл, снабженный игольчатым вентилем, помещают 14,3 г (0,05 моль) 4-нитронафталевой кислоты (см. примечание), закрывают крышку с прокладкой из фторопласта-4, охлаждают жидким азотом (см. примечание 1 на с. 227) и конденсируют через вентиль 38 г 85%-ной (0,3 моль 100%-ной) SF_6 (см. примечание 2 на с. 227). Автоклаву нагревают 12 ч при 250°C, охлаждают и выпускают через вентиль в ловушку со щелочью газообразные продукты реакции. Содержимое автоклава кипятят 30 мин со 100 мл 10%-ного раствора KOH. После охлаждения продукт отфильтровывают, промывают водой, отжимают и кристаллизуют на подложке метанола. Выход 2,2,9,9-тетрафтор-5-нитронафт[1,8-с,d]пирана 13,3 г (85%); т. пл. 84—86°C [477].

Примечание. Для фторирования кислот используют свежерасплавленную 4-нитронафталевую кислоту. Ее помещают на 4-дистилляционную аппаратуру, перемещают на холодный шестигранный растворитель. Тщательно промывают и отжигают на фильтре кислоту ингибируют в вакууме без нагрывания.

4,4-ДИФТОР-1-(ТИЕНИЛ-2)-4-(ПЕРФТОРТЕТРАГИДРОФУРИЛ-2)-БУТАДИОН-1,3



$C_{14}H_4F_6O_5S$

Мол. масса 400

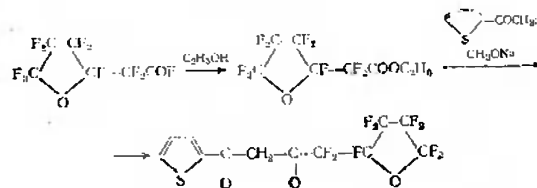
4,4-Дифтор-1-(тиенил-2)-4-(перфтортетрагидрофурил-2)бутандион-1,3 — бледно-желтое кристаллическое вещество. Хорошо растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т. пл. 31—33°C; т. кип. 124°C при 0,9 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4850 [478].

Методы получения

4,4-Дифтор-1-(тиенил-2)-4-(перфтортетрагидрофурил-2)бутандион-1,3 получают конденсацией по Кайзену этилового эфира (перфтортетрагидрофурил-2)дифторуксусной кислоты, синтезированного из соответствующего фторалгида и этилового спирта, с 2-ацетилтиофеном в присутствии метилата натрия (выход 66,5%) [478].

Предлагаемая методика является видоизменением этого способа.

Описание синтеза



Этиловый эфир (перфтортетрагидрофурил-2)дифторуксусной кислоты. В реактор из нержавеющей стали емкостью 150 мл, снабженный каплевой воронкой и кварцевым обратным холодильником, защищенным трубкой с P_2O_5 , помещают 74 г (0,25 моль) фторалгида (перфтортетрагидрофурил-2)дифторуксусной кислоты (примечание 1). Охлаждают до 0°C и, помещая в тот же реактор, прибавляют по каплям в течение 20 мин 70 мл безвод-

пери этилата. Выдерживают 20 мин при 0°C, затем 30 мин при 25°C и кипятят 15 мин. Реактор охлаждают и содержащее извлекают на дед. Отделяют тяжелое масло (сырой продукт) и водный слой экстрагируют эфиром (4 раза по 50 мл). Эфирные вытяжки соединяют с основной порцией вещества, промывают холодной водой, 10%-ным раствором NaHCO_3 и снова водой. Эфир отгоняют и продукт перегоняют над P_2O_5 с едочным дефлегматором (20 см), собирая фракцию с т. кип. 138–140°C. Выход этилового эфира (перфтортетрагидрофурил-2) дифторуксусной кислоты 60,0 г (75%); n_D^{20} 1,3215; d_4^{20} 1,5166 [478].

4.4-Дифтор-1 (тиенил-2)-4 - (перфтортетрагидрофурил-2)бутандион-1,3. В предварительно промытый сухим свободным от кислорода азотом реактор емкостью 1 л, снабженный мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают измельченный метилат натрия (примечание 2) и суспендируют его в 180 мл безводного эфира. Нагревают при перемешивании до кипения, в течение 1 ч прибавляют по каплям 70,7 г (0,22 моль) этилового эфира (перфтортетрагидрофурил-2) дифторуксусной кислоты. Затем при размешивании и кипении прибавляют в течение 30 мин по каплям 27,5 г (0,218 моль) 2-ацетилтиофена. Образовавшийся раствор кипятят при перемешивании 3 ч, охлаждают до 0°C и разлагают реакционную смесь 40–45 мл холодной 20%-ной H_2SO_4 , поддерживая pH эмульсии в пределах 4–5. Эфирный слой отделяют, водный слой извлекают эфиром (4–5). Эфирный слой отделяют, водный слой извлекают эфиром (4–5). Эфирные вытяжки и основной эфирный раствор объединяют, растворитель отгоняют, а сырой продукт очищают через медный хелат.

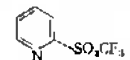
Для этого в кипящий насыщенным раствор ацетата меди [из 30 г $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 2 л воды] прибавляют порциями при размешивании полученный сырой продукт. Сразу же начинает выпадать комплексное соединение. Через 2 ч хелат извлекают хлороформом (2 раза по 200 мл) и экстракт перегоняют с паром. Выход отгоняется хлороформ и летучие органические примеси. После окончания отгонки оставшийся в колбе хелат разлагают, прибавляя H_2SO_4 (d 1,84) так, чтобы ее концентрация в смеси не превышала 10%, а затем отгоняют с паром чистый β-дикетон. Собирают около 2 л дистиллята, который извлекают эфиром (3 раза по 150 мл). Эфирный экстракт сушат с паром чистый β-дикетон. Собирают продукт перегоняют на вакууме, собирая фракцию с т. кип. 97–99°C при 0,5 мм рт. ст. Выход 4.4-дифтор-1-(тиенил-2)-4-(перфтортетрагидрофурил-2)бутандиона-1,3 49,0 г (56%); т. пл. 31–33°C [478].

Примечания

1. Фторангидрид (перфтортетрагидрофурил-2)дифторуксусной кислоты получают перфтороводородом сырого продукта и кварцевым прибором с кат. Bi 42°C.
2. Сухой металл натрия готовят непосредственно растворением 3,75 г (0,25 моль) безводного хлорида натрия в 50 мл безводного метанола, продукт сушат, свободным от кислорода азотом десекоре. Растворитель отгоняют

десекором на приборной тарелке при температуре соли 10–20°C, а затем в течение 1 ч при остаточном давлении 1–2 мм рт. ст. и температуре бини 140–150°C. Периодически вакуум снижают, в вакуумную рубку выпускают свободный от кислорода азот и растворяют металл натрия в токе жидкого стекла, выходящего до образования олигосилового стагата поверхки. Выход метаналя натрия 13–14 г.

2-ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛПИРИДИН



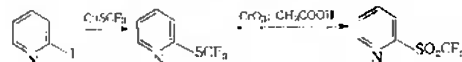
Мол. масса 210

2-Трифторметилсульфонилпиридин — бесцветное кристаллическое вещество. Растворим в обычных органических растворителях, плохо растворим в холодной и умеренно в горячей воде. Нерастворим в минеральных кислотах. Т.пл. 55–56°C [450].

Методы получения

2-Трифторметилсульфонилпиридин получают окислением 2-трифторметилпиридина, синтезированной взаимодействием 2-изопиридина с трифторметилсульфидом меди, хромовым ангидридом в уксусной кислоте [450].

Описание синтеза

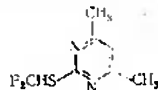


2-Трифторметилпиридин. В предварительно промытый сухим свободным от кислорода азотом четырехгорлый реактор емкостью 15 мл, снабженный мешалкой, термометром, трубкой для подвода газа и обратным холодильником со счетчиком пузырьков с концентрированной H_2SO_4 , дожигают 1 г (0,005 моль) 2-изопиридина и 7 мл безводного N-метилпирролидина и 1,6 г (0,01 моль) трифторметилсульфида меди (см. к. 256) и перемешивают 7 ч в токе азота при 135–160°C. После охлаждения реакционную смесь разбавляют 30 мл воды, осадок отфильтровывают и промывают эфиром. Фильтрат экстрагируют эфиром (3 раза по 15 мл). Соединяют эфирные вытяжки 4–5 раз промывают водой и сушат над MgSO_4 . Эфир отгоняют на воденьке (5 см) с каскадой из стеклянных цилиндров, продукт перегоняют. Выход 2-трифторметилпиридина 0,7 г (80%); т. кип. 130°C; n_D^{20} 1,4750 [450].

2-Трифторметилсульфонилпиридин. В двухгорлый реактор емкостью 10 мл, снабженный мешалкой и обратным холодильником, помещают 0,9 г (0,005 моль) 2-трифторметилпиридина, 2 г (0,02 моль) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ и 5 мл ледяной уксусной кислоты и кипятят, пе-

ременивая, 15 ч. Смесь охлаждают, выливают на лед, выпавший белый осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Продукт кристаллизуют из гексана. Выход 2-трифторметилсульфонилпиридина 0,9 г (90%); т. пл. 55–56°C [450].

2-ДИФТОРМЕТИЛТИО-4,6-ДИМЕТИЛПИРИМИДИН



$C_8H_8F_2N_2S$

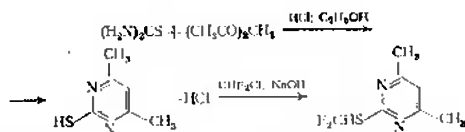
Мол. масса 190

2-Дифторметилтио-4,6-диметилпиридин — бесцветное кристаллическое вещество. Хорошо растворим в обычных органических растворителях, нерастворим в воде. Т. пл. 38–39°C; т. кип. 77°C при 3 мм рт. ст. [479].

Методы получения

2-Дифторметилтио-4,6-диметилпиридин получают дифторметилированием 2-меркапто-4,6-диметилпиридина, синтезированного из тиомочевны и ацетилacetона [479, 480] (общий выход 51%).

Описание синтеза

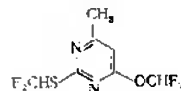


Гидрохлорид 2-меркапто-4,6-диметилпиридина [480]. В круглодонную колбу емкостью 0,5 л, снабженную обратным холодильником, помещают 9,5 г (0,125 моль) тщательно измельченной тиомочевны, 15 г (0,15 моль) ацетилacetона и 300 мл этилового спирта. Вазальную колбу от руки, осторожно прибавляют 30 мл концентрированной HCl, затем кипятят 2 ч. После охлаждения выпавшие желтые иголки отфильтровывают, тщательно отжимают и сушат. Выход гидрохлорида 2-меркапто-4,6-диметилпиридина 17,5 г (80%); т. пл. 198°C (с разлож.). [480].

2-Дифторметилтио-4,6-диметилпиридин [479]. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и барботером, помещают 7 г (0,036 моль) гидрохлорида 2-меркапто-4,6-диметилпиридина и 40 мл 20%-ного водного раствора NaOH. Прибавляют 40 мл диоксиана и пропускают в течение

6 ч дифторхлорметан (фреон-22) при 60–70°C и энергичном перемешивании. Смесь охлаждают, разбавляют 50–60 мл воды, продукт извлекают эфиром (5 раз по 50 мл). Эфирные вытяжки сушат над $MgSO_4$, эфир отгоняют. Продукт перегоняют в вакууме. Выход 2-дифторметилтио-4,6-диметилпиридина 6,1 г (64%); т. кип. 77°C при 3 мм рт. ст.; т. пл. 38–39°C [479].

2-ДИФТОРМЕТИЛТИО-4-ДИФТОРМЕТОКСИ-6-МЕТИЛПИРИМИДИН



$C_8H_8F_4N_2S$

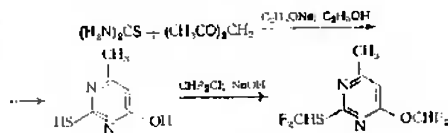
Мол. масса 242

2-Дифторметилтио-4-дифторметокс-6-метилпиридин — бесцветное кристаллическое вещество. Хорошо растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т. пл. 16–17°C [479].

Методы получения

2-Дифторметилтио-4-дифторметокс-6-метилпиридин получают дифторметилированием 2-меркапто-4-окс-6-метилпиридина, синтезированного из тиомочевны и ацетоуксусного эфира, дифторхлорметаном (фреон-22) [479, 481] (общий выход 22%).

Описание синтеза

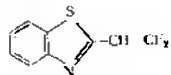


2-Меркапто-4-окс-6-метилпиридин [481]. В трехгорлую колбу емкостью 2 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником, который защищен трубкой с P_2O_5 , помещают 900 мл безводного спирта и постепенно вносят 23 г (1 моль) нарезанного мелкими кусочками металлического натрия. После полного растворения натрия прибавляют 65 г (0,5 моль) ацетоуксусного эфира и 38 г (0,5 моль) тиомочевны. Образующуюся суспензию перемешивают до образования гомогенного раствора и нагревают на водяной бане 4 ч. После охлаждения осадок отфильтровывают и промывают спиртом. Фильтрат и промытый спирт упаривают до 1/3 первоначального объема, выпавший осадок отфильтровывают и присоединяют к основной порции осадка. Объединенный осадок

док растворяют в 60 мл воды и подкисляют 50%-ной уксусной кислотой до pH 5. Выпавший белый осадок отфильтровывают, тщательно отжимают и сушат. Выход 2-меркапто-4-окси-6-метилпиримидина 62,5 г (88%); т. пл. 273—275°C [481].

2-Диформетилтио-4-диформетокси-6-метилпиримидин [479]. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и барботером, помещают предварительно приспаявшийся раствор 7,1 г (0,05 моль) 2-меркапто-4-окси-6-метилпиримидина в 45 мл 20%-ного водного раствора NaOH, прибавляют 45 мл диоксиана и пропускаяют в течение 6 ч дифторхлорметан (фреон-22) при 60—70°C и энергичном перемешивании. Смесь охлаждают, разбавляют 50—70 мл воды, выделяющийся темное масло извлекают эфиром (3 раз по 50 мл). Эфирный экстракт промывают водой, сушат над $MgSO_4$, эфир отгоняют. Продукт перегоняют в вакууме. Выход 2-диформетилтио-4-диформетокси-6-метилпиримидина 3 г (25%); т. кип. 61—62°C при 1 мм рт. ст.; т. пл. 16—17°C [479].

2-(β , β -ДИФТОРВИНИЛ)БЕНЗТИАЗОЛ



$C_{10}H_6F_2NS$

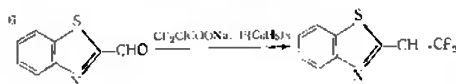
Мол. масса 197

2-(β , β -Дифторвинил)бензтиазол — бесцветная, легко полимеризующаяся на воздухе жидкость. Растворим в обычных органических растворителях, нерастворим в холодной воде. Гидролизуетея горячей водой. Т. кип. 68—69°C при 0,25 мм рт. ст. [482].

Методы получения

2-(β , β -Дифторвинил)бензтиазол получают взаимодействием 2-формилбензтиазола с диформетилдифенилфосфораном, образующимся при термическом разложении дифторхлорacetата натрия в присутствии трифенилфосфина (выход 31%) [482].

Описание синтеза



В предварительно продутом сухим, свободным от кислорода азотом четырехгорлом реакторе емкостью 50 мл, снабженном мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником, защищенным трубкой с аскарином, растворяют 2,7 г (0,016 моль) 2-фор-

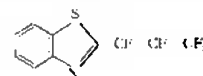
милфосфина в 12 мл безводного диглима. В течение 1 ч при 145°C и перемешивании по каплям прибавляют раствор 2,5 г (0,016 моль) сухого дифторхлорacetата натрия в 7 мл безводного диглима. После этого перемешивают еще 30 мин при 145°C, охлаждают, отгоняют диглим в вакууме водоструйного насоса, а остаток перегоняют, собирая фракцию, кипящую в пределах 40—60°C при 0,02 мм рт. ст. (примечание 2). Эту фракцию растворяют в эфире, промывают водой и сушат над Na_2SO_4 . Эфир отгоняют в вакууме водоструйного насоса, продукт перегоняют в вакууме. Выход 2-(β , β -дифторвинил)бензтиазола 1 г (31%); т. кип. 65—69°C при 0,25 мм рт. ст. [482].

Примечания

1. 2-Формилбензтиазол, полученный по способу [483], очищают перегонкой в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 90—92°C при 0,2 мм рт. ст. При работе с 2-формилбензтиазолом по избежанию ожогов кожи необходимо выполнять в резиновых перчатках.

2. Отгонку 2-(β , β -дифторвинил)бензтиазола в конце грубого вакуумного перегонки к резкому понижению давления.

цис- и транс-2-(ПЕРФТОРПРОПЕНИЛ)БЕНЗТИАЗОЛЫ



$C_{10}H_4F_3NS$

Мол. масса 265

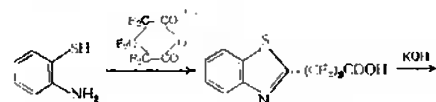
транс-2-(Перфторпропенил)бензтиазол — бесцветное кристаллическое вещество. Растворим в ацетоне, эфире, бензоле, хуже — в петролейном эфире, нерастворим в воде. Т. пл. 108—109°C [484].

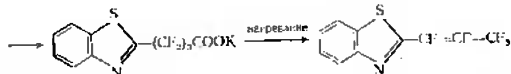
цис-2-(Перфторпропенил)бензтиазол — жидкости, светло-желтого цвета. Растворим в обычных органических растворителях, нерастворим в воде. Т. кип. 124°C при 40 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5237; d_4^{20} 1,5067 [484].

Методы получения

2-(Перфторпропенил)бензтиазолы получают пиролизом калиевой соли γ -(бензтиазолил-2)перфтормасляной кислоты, синтезируемой конденсацией α -аминофенола с ангидридом перфторглутаровой кислоты [484].

Описание синтеза





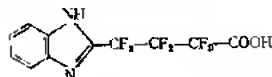
γ -(Бензимидазол-2)перфтормасляная кислота [485]. В трехгорлый реактор емкостью 100 мл, снабженный мешалкой, обратным холодильником, запаянным трубкой с P_2O_5 , каскадной перфоркой, помещают 9,6 г (0,076 моль) *о*-аминофенола в 20 мл безводного бензола, охлаждают до 5–7°C и прибавляют по каплям при интенсивном перемешивании 17,1 г (0,077 моль) ангидрида перфторглютаровой кислоты [486] в 25 мл безводного бензола. Смесь кипятят 1 ч, бензол отгоняют, а остаток растворяют в 12%-ном растворе NH_3 . Нерастворившийся осадок отфильтровывают, фильтрат подкисляют 15%-ной HCl . Из подкисленного раствора продукт экстрагируют эфиром (3 раза по 30 мл), эфир отгоняют и остаток кристаллизуют из бензола. Выход γ -(бензимидазол-2)перфтормасляной кислоты 12,9 г (51%); т. пл. 148–149°C [485].

2-(Перфторпропенил)бензимидазол [484]. В грушевидную колбу емкостью 30 мл, снабженную палочкой Вюрца и нижесходящим холодильником, который соединен с охлаждаемым льдом приемником, помещают 11,2 г (0,03 моль) безводной калиевой соли γ -(бензимидазол-2)перфтормасляной кислоты (см. примечание). Прибор эвакуируют до остаточного давления 5 мм рт. ст. и нагревают колбу пламенем горелки. При температуре около 180°C соль расплавится, а затем начинается отгонка продуктов реакции. Поднимают около 5 г смеси *цис*- и *транс*-2-(перфторпропенил)бензимидазолов. К отгону прибавляют 5 мл пентана, смесь охлаждают сухим льдом и отфильтровывают выделение кристаллов. Продукт кристаллизуют из петroleйного эфира (т. кип. 50–60°C). Выход *транс*-2-(перфторпропенил)бензимидазола 2,7 г (33,2%); т. пл. 108–109°C [484].

Из фильтрата перегонкой в вакууме выделяют 1,5 г (18,4%) *цис*-2-(перфторпропенил)бензимидазола; т. кип. 124°C, при 40 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5237; d_4^{20} 1,5067 [484].

Примечание. Коллезу соль γ -(бензимидазол-2)перфтормасляной кислоты получают нейтрализацией кислоты 63-ным раствором KOH . Воду упаривают до суха в вакууме на роторном конденсаторе, соль сушат при 100°C, затем кристаллизуют из метанола. Выход 94,7%; т. пл. 178°C [484].

γ -(БЕНЗИМИДАЗОЛИД-2)ПЕРФТОРМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА



$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$

Мол. масс 312

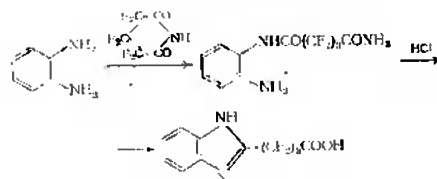
γ -(Бензимидазол-2)перфтормасляная кислота — бесцветное кристаллическое вещество. Хорошо растворима в метаноле, плохо

растворима в бензоле, эфире, нитрильном эфире, нерастворима в воде. Т. пл. 274–275°C [487].

Методы получения

γ -(Бензимидазол-2)перфтормасляную кислоту получают нитрилизацией 12-амилофенилкарбамоил)перфтормасляной кислоты, синтезированной конденсацией нитрида перфторглютаровой кислоты с *о*-фенилдиаминном (общий выход 75,8%) [487].

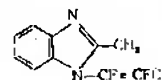
Описание синтеза



(2-Аминофенилкарбамоил)перфтормасляная кислота. В колбу емкостью 200 мл помещают 3,24 г (0,03 моль) *о*-фенилендиамина и 50 мл безводного хлороформа. Раствор охлаждают ледяной водой до 5°C, прибавляют 6,65 г (0,03 моль) ангидрида перфторглютаровой кислоты [488] и интенсивно встряхивают колбу 20 мин. Сразу же возникает белый кристаллический осадок. Через 30 мин его отфильтровывают, сушат и кристаллизуют из смеси метанола с бензолом (1:2). Выход (2-аминофенилкарбамоил)перфтормасляной кислоты 9,5 г (91,5%); т. пл. 182–183°C [487].

γ -(Бензимидазол-2)перфтормасляная кислота. В грушевидную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 5,3 г (0,016 моль) (2-аминофенилкарбамоил)перфтормасляной кислоты и 40 мл 17%-ной HCl и кипятят 3 ч. Охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и кристаллизуют из 50%-ного водного этанола. Выход γ -(бензимидазол-2)перфтормасляной кислоты 4,3 г (83%); т. пл. 274–275°C [487].

1-(α -ДИФТОР- β -ХЛОРИНИЛ)-2-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛ



$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClF}_2\text{N}_2$

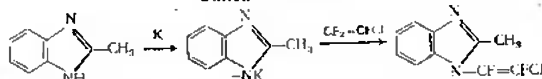
Мол. масс 226,5

1-(α,β -Дифтор- β -хлорвинил)-2-метилбензимидазол - бесцветная жидкость. Хорошо растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Т. кип. 68–70°C при 0,2 мм рт. ст.; n_D^{25} 1,5480, d_{25}^{25} 1,3332 [489].

Методы получения

1-(α,β -Дифтор- β -хлорвинил)-2-метилбензимидазол получают актидированием калиевой соли 2-метилбензимидазола трифторхлорэтиленом (выход 78,2%) [489].

Описание синтеза



В предварительно промытый сухим глицерин от кислорода азотом четырехгорный реактор емкостью 250 мл, снабженный мешалкой, термометром, обратным холодильником с сечетчиком музрычков, запаянным концентрированной H_2SO_4 и трубкой для ввода газа, помещают 3,96 г (0,03 моль) 2-метилбензимидазола и 50 мл безводного диоксана. При перемешивании в 40–45°C прибавляют небольшими кусочками 1,4 г (0,036 моль) калия и перемешивают 2–2,5 ч при 55°C (примечание 1).

После охлаждения суспензию калиевой соли 2-метилбензимидазола переносят в автоклав из нержавеющей стали емкостью 100 мл, снабженный иглычатим венчиком. Автоклав закрывают, охлаждают жидким азотом (см. примечание 1 на с. 227), вакуумируют до остаточного давления 1 мм рт. ст. и конденсируют через вентиль в автоклав 24,5 г (0,21 моль) трифторхлорэтилена (примечание 2). Автоклаву дают нагреться до 25°C и оставляют на 12 ч. Выпускают через вентиль избыток трифторхлорэтилена, затем открывают автоклав и фильтруют содержимое через пористый фильтр (примечание 3). Фильтрат разбавляют 100 мл воды и извлекают эфиром (3 раза по 30 мл). Эфирный экстракт сушат над $MgSO_4$, эфир отгоняют, а остаток растворяют в петанте и оставляют на сутки в холодильнике. Раствор сливают с осесимильной массы, осевшую отгоняют и продукт перегоняют в вакууме. Выход 1-(α,β -дифтор- β -хлорвинил)-2-метилбензимидазола 5,36 г (78,2%); т. кип. 68–70°C при 0,2 мм рт. ст.; n_D^{25} 1,5480 [489].

Примечания

- Об ионизации реактора сушат по прекращению выделения водорода.
- Для загрузки трифторхлорэтилена удобнее пользоваться ресивером с робом от сортировочного механизма. Продукты азотом между ионизатором, снабженным трифторхлорэтиленом и ионизатором, перекачивают в автоклав.
- Остаток на фильтре, состоящий из непереработанности 2-метилбензимидазола, металлического калия и KF , осторожно во избежание самовозгорания калия обрабатывают малыми порциями спирта.

- Делаткина Н. Н., Перельман Е. Я., Кудряков Н. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, № 2, с. 376–380.
- Кудряков Н. Л. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 4, с. 943–945.
- Seyferth D. J. Org. Chem., 1967, v. 32, № 10, p. 2980–2984.
- Franzen V. Chem. Ber., 1962, Bd. 95, № 8, S. 1914.
- Birkhoff J. M., Cross G. W., Hasselaine R. N. Proc. Chem. Soc., 1960, p. 81–83.
- Birkhoff J. M., Hasselaine R. N., Roberts D. W. Chem. Commun., 1967, № 6, p. 987–990.
- Гуденков В. Н. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 5, с. 1146.
- Делаткина Н. Н. Канд. дисс. ИИХ СО АН СССР, М., 1975.
- Монина Е. Н. и др. АН СССР, 1966, т. 169, № 6, с. 1346–1347.
- Mohler W. J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 23, p. 4600–4603.
- Кудряков Н. Л., Гуденков В. Н., Кудряков Н. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 2, с. 459–463.
- Banks R. E. и др. Tetrahedron Letters, 1970, № 10, p. 5215–5217.
- Кудряков Н. Л. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, № 2, с. 384–389.
- Emmelen H. J., Hasselaine R. N. J. Chem. Soc., 1949, p. 2949–2950.
- Кудряков Н. Л., Ли Джун-Юань, Шокин В. В. Изв. АН СССР. ОХИ, 1962, № 8, с. 1362–1365.
- Синтезы гетероорганических соединений. Под ред. Н. Л. Кудрякова и Г. Г. Яковлева. М.: Химия, 1973, 312 с.
- Розов А. Л. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 3, с. 711–745.
- Кудряков Н. Л., Герман Л. С., Делаткина Н. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1960, № 2, с. 221–222.
- Krups C. A., Brown E. H. J. Am. Chem. Soc., 1928, v. 51, № 9, p. 2690–2696.
- Heine A. L., Fineman W. G. J. Am. Chem. Soc., 1919, v. 41, № 1, p. 298–300.
- Krespan C. G., Harder R. L., Degdale J. J. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 16, p. 3424–3429.
- Heine A. L., Trutt P. J. J. Am. Chem. Soc., 1917, v. 69, № 8, p. 1820–1823.
- Делаткина Н. Н., Делаткина Б. Л., Кудряков Н. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 7, с. 1666–1669.
- Кудряков Н. Л., Делаткина Б. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, № 5, с. 923–925.
- Weismayer V. Изв. США 3317616 (1967); С. А., 1967, v. 67, p. 63755d.
- Pauli F. Изв. США 3385904 (1968); С. А., 1968, v. 69, p. 26753z.
- Маринков Б. Н. Канд. дисс. ИИХ СО АН СССР, М., 1974.
- Делаткина Н. Н., Делаткина Б. Л., Кудряков Н. Л. Ж. орг. хим., 1974, т. 10, вып. 5, с. 935–937.
- Чебуриков Ю. А., Кудряков Н. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 2, с. 346–348.
- Беккер Р. Л. и др. АН СССР, 1974, т. 217, № 6, с. 1320–1323.
- Беккер Р. Л. и др. Ж. орг. хим., 1975, т. 11, вып. 7, с. 1370–1372.
- Абрамзон У. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 2, с. 387–390.
- Banks R. E., Cheng W. M., Hasselaine R. N. J. Chem. Soc., 1969, p. 340–342.
- Heine A. L., Righty S. B. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 21, p. 5129–5123.

35. *Knapenants I. L. et al.* - Tetrahedron, 1973, v. 29, № 4, p. 595-597.
36. *Knapenants I. L. et al.* - J. Fluor. Chem., 1976, v. 6, № 3, p. 227-241.
37. *Чубыков Р. А., Киринич Н. Т.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1963, № 9, с. 1573-1576.
38. *England D. C., Solomon L., Krespan C. G. J.* Fluor. Chem., 1973, v. 3, № 1, p. 61-68.
39. Пат. США 3171988 (1965): ВХХХХХ, 1966, 1319111.
40. *Беккер Р. А. и др.* Журн. Хим. физ., 1975, т. 51, вып. 8, с. 1600-1601.
41. *Даткин Б. Л. и др.* Журн. хим., 1973, т. 49, вып. 9, с. 1796-1799.
42. *Wells C. Ann.* Chem., 1914, 1914: С. А., 1969, v. 71, p. 383705.
43. *Нахичеван В. Н. и др.* Журн. ХОИ им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, № 3, с. 351-357.
44. *Степанов С. Р. и др.* Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 18, № 6, с. 711-713.
45. *Беккер Р. А. и др.* ДАН СССР, 1972, т. 204, № 3, с. 606-608.
46. *Smith B. S., Gilbert E. E., Sibilia J. P. J.* Org. Chem., 1965, v. 30, № 4, p. 999-1001.
47. *Karlovskii M. H., Avrami I. D. J.* Org. Chem., 1966, v. 31, p. 3050-3093.
48. *Беккер Р. А. и др.* Докл. АН СССР 394731. Огнестойкие. Подобр. 11 мая 66-летия Товарищ. науки, 1973, № 4, с. 81.
49. *Беккер Р. А., Ларкин Г. В., Даткин Б. Л.* Журн. хим., 1973, т. 49, вып. 9, с. 1658-1656.
50. *Hynes I. B. et al.* Can. J. Chem., 1967, v. 45, № 19, p. 2278-2279.
51. *McDermott E. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 7, p. 3152-3155.
52. *Hasseldine R. N. J.* Chem. Soc., 1961, p. 1273-1274.
53. *Беккер Р. А. и др.* Журн. хим., 1975, т. 51, вып. 8, с. 1604-1607.
54. *Арапова Ю. П., Чубыков Р. А., Киринич Н. Т.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1967, № 8, с. 2758-1967.
55. *Беккер Р. А., Гурьян М. С.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1971, № 4, с. 942.
56. *Даткин Б. Л., Степанов С. Р., Киринич Н. Т.* Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1968, т. 13, № 4, с. 465.
57. *Нахичеван В. Н. и др.* Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, № 6, с. 710-715.
58. *Duerksen B. L. et al.* - Tetrahedron Letters, 1974, № 3, p. 273-274.
59. *Karlovskii M. H. et al.* - Изв. АН СССР, Сер. хим., 1973, № 11, с. 2325.
60. *Rosch R. S. Chem. Comm.*, 1966, № 16, p. 577-579.
61. *Степанов С. Р. и др.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1971, № 11, с. 2317-2320.
62. *Киринич Н. Т. и др.* Докл. АН СССР 246508: Изобр., премо. образцы. Техн. сообщ., 1969, № 25, с. 22.
63. *Krespan C. G., England D. C. J.* Org. Chem., 1968, v. 33, № 5, p. 1850-1855.
64. *Fielding J. H. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 1, p. 2161-2165.
65. *Зайцев Ю. В. и др.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1973, № 8, с. 795-798.
66. *Rosch R. S. J.* Org. Chem., 1972, v. 37, № 9, p. 1347-1350.
67. *Радзис В. М. и др.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, № 4, с. 749-752.
68. *Зайцев Ю. В., Тихонов В. В., Киринич Н. Т.* ДАН СССР, 1971, т. 201, № 6, с. 1359-1362.
69. *Степанов С. Р. и др.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, № 6, p. 1366.
70. *Heine A. J., Fox Ch. J. J.* Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 2, p. 459-460.
71. *Ларкин Г. В.* Канц. дисс. ИИХОС АН СССР, М., 1973.
72. *Вагнер Р. М., Аустер J.* Chem., 1968, v. 21, № 4, p. 1089-1093.
73. *Степанов С. Р. и др.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, № 5, p. 1176-1180.
74. *Малкина С. Н. и др.* ЖОХ, 1969, т. 39, вып. 1, с. 199-203.
75. *Давыдова Д. П.* Канц. дисс. ИИХОС АН СССР, М., 1974.
76. *Roberts W. R., Radlett L., Winbourne S. S. J.* Fluor. Chem., 1972, v. 2, № 4, p. 437-444.
77. *Киринич Н. Т., Давыдова Д. П., Киринич Н. Т.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1975, № 11, с. 2039-2041.
78. *Гурьян М. С., Каца, дисс. ИИХОС АН СССР, М., 1965.*
79. *Киринич Н. Т. и др.* ДАН СССР, 1962, т. 146, № 5, с. 1088-1092.
80. *Даткин Б. Л., Гурьян М. С., Киринич Н. Т.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, № 10, с. 1873-1875.
81. *Киринич Н. Т., Даткин Б. Л., Гурьян М. С.* Изв. АН СССР, Сер. хим., № 8, с. 1377-1380.
82. *Гурьян М. С. и др.* ЖОХ, 1964, т. 30, вып. 9, с. 2406-2411.
83. *Field J. D. et al.* J. Org. Chem., 1961, v. 26, № 9, p. 3346-3349.
84. *Арапова Ю. П., Даткин Б. Л.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, № 6, с. 926-929.
85. *Dale D. M., Middleton W. J., Krespan C. G. J.* Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 3, p. 657-660.
86. *Киринич Н. Т. и др.* Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1965, т. 8, № 6, с. 705-710.
87. *Киринич Н. Т. и др.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, № 2, с. 250-251.
88. *Duval B. L. et al.* Chem. Comm., 1972, № 10, p. 861-862.
89. *Smith W., Waring C. E. J.* Am. Chem. Soc., 1942, v. 64, № 2, p. 469-471.
90. *Duval B. L. et al.* - Tetrahedron Letters, 1971, № 4, p. 345-346.
91. *Киринич Н. Т., Фокин А. Б.* Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 2, с. 261-267.
92. *Давыдова Д. П. и др.* ЖОХ, 1967, т. 37, вып. 4, с. 847-848.
93. *Степанов С. Р., Ларкин Г. В., Даткин Б. Л.* Докл. АН СССР 417439: Огнестойкие. Подобр. Пром. образца. Техн. сообщ., 1974, № 8, с. 68.
94. *Bevitt F. W. et al.* - Nature, 1950, v. 165, № 4190, p. 225.
95. *Brandt G. R. A., Emelers H. J., Hasseldine R. N. J.* Chem. Soc., 1962, p. 2198-2201.
96. *Taylor C. W., Collman D. D. J.* Org. Chem., 1960, v. 25, № 11, p. 2014-2018.
97. *Hasseldine R. N., Kild J. M. J.* Chem. Soc., 1968, p. 3219-3222.
98. *Dear R. E. A., Gilbert E. E.* - Synthesis, 1972, v. 6, № 3, p. 310.
99. *Tate G. V. D. J.* Org. Chem., 1967, v. 32, № 9, p. 3516-3516.
100. *Hasseldine R. N., Braid M., Lawer F. E. J.* Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, № 23, p. 6248-6250.
101. *Tate G. V. D. J.* Org. Chem., 1967, v. 32, № 7, p. 2588-2540.
102. *Финер Л., Финер М.* Реакции для органического синтеза. Т. 3. Пер. с англ. Под ред. И. Я. Кузнецова, М.: Мир, 1970, 476 с.
103. *Duval B. L. et al.* - Tetrahedron, 1973, v. 29, № 18, p. 2769-2767.
104. *Middleton W. J., Howard E. G., Sharkey W. H. J.* Org. Chem., 1965, v. 30, № 5, p. 1375-1384.
105. *Chambers R. D., Musgrave W. K., Satterly J. J.* Chem. Soc., 1962, p. 1993-1999.
106. *Белосельский Г. Г. и др.* ДАН СССР, 1971, т. 201, № 3, с. 603-604.
107. *Krespan C. G. J.* Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 16, p. 3434-3438.
108. *Gratensius V. J.* Org. Chem., 1970, v. 35, № 9, p. 3030-3036.
109. *Фокин А. Б. и др.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1974, № 2, с. 471.
110. *Фокин А. Б. и др.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1974, № 8, с. 1652-1654.
111. *Mum E. H., Coffman D. O., Murteries E. L. J.* Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 14, p. 3575-3579.
112. *Gratensius E. L.* Пат. США 2729063 (1956): С. А., 1965, v. 50, p. 113622.
113. *Hasseldine R. N., Hasseldine R. N. J.* Chem. Soc., 1962, p. 2933-2958.
114. *Griffiths J. E., Berg A. B. J.* Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 21, p. 5723-5728.
115. *Krespan C. G. J.* Org. Chem., 1960, v. 25, № 1, p. 195-197.
116. *Chaff J. Chem. Rev.*, 1951, v. 31, № 1, p. 43.
117. *Aldrich P. E. et al.* J. Org. Chem., 1963, v. 28, № 1, p. 184-188.
118. *Miller W. T. et al.* J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 19, p. 4105-4108.
119. *Мартынов Б. Н., Степанов С. Р., Даткин Б. Л.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1971, № 7, с. 1612-1613.
120. *Aldrich P. E.* Пат. США 3043539 (1962): С. А., 1962, v. 57, p. 11945.
121. *Duval B. L. et al.* J. Organometal. Chem., 1971, v. 31, № 2, p. C15.
122. *Segher D., Hopper S. P., Darrough K. T. J.* Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, № 24, p. 6536-6539.

123. Колосов Ю. Л. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 5, с. 1124—1128.
124. Little B. Ann. Int. 1223120 (1971); С. А., 1971, с. 75, р. 206246.
125. Linschmeyer P. R., Finkels D. J. J. Chem. Soc., 1954, p. 3382—3389.
126. Wain A. A., Greenwood N. V. J. Chem. Soc., 1950, p. 2208.
127. Keenan C. G. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 12, p. 3432—3434.
128. Сторож П. Н., Шиханов Б. Н., Яценко Р. Д. Изв. АН СССР. ОХН, 1959, № 8, 1492—1493.
129. Сторож П. Н. и др. Журн. ВХО им. Д. П. Менделеева, 1967, т. 12, № 4, с. 175—176.
130. Лебидович И. В., Колосов Ю. Л., Кирсанов Н. Л. Изв. АН СССР, 1970, т. 195, № 1, с. 89—94.
131. Bost, G. A., L. J., Goudreau J. E., Audet J. Chem., 1965, v. 18, № 5, p. 747—750.
132. Лебидович И. В., Кирсанов Н. Л., Кирсанов Н. Л. Изв. АН СССР, 1973, т. 212, № 3, с. 626—630.
133. Дельвинт Н. И. и др. Ж. орг. хим., 1972, т. 8, вып. 1, с. 851—854.
134. Фокин А. В. и др. ЖОХ, 1968, т. 38, вып. 4, с. 762—765.
135. Hildebrandt C., Dancshy R. Lit. CIPA 2802005 (1967); С. А., 1968, v. 52, p. 21006.
136. Кирсанов Н. Л., Фокин А. В., Колосов Ю. Л. Журн. ВХО им. Д. П. Менделеева, 1962, т. 7, № 6, с. 709.
137. Bisset F. R. J. Org. Chem., 1963, v. 28, № 6, p. 1717—1720.
138. Кирсанов Н. Л., Фокин А. В., Колосов Ю. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1960, № 3, с. 466—472.
139. Баранов В. В., Крыжан Ю. Л. Проблемы органического синтеза, М., «Наука», 1965, с. 56—58.
140. Фокин А. В., Яценко Р. Д., Кирсанов Н. Л. ЖОХ, 1966, т. 36, № 3, с. 540—543.
141. Макаров С. П. и др. Изв. АН СССР, 1968, т. 141, № 2, с. 457—460.
142. Фокин А. В. и др. ЖОХ, 1967, т. 37, № 3, с. 633—636.
143. Кирсанов Н. Л., Рощин Е. М., Зыбин Ю. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 8, с. 1466—1469.
144. Фокин А. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 3, с. 656—657.
145. Ерешенко А. Г., Палайбидович Р. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 3, с. 676—677.
146. Озольникова Л. В., Хураевский В. М., Файнштейнберг А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 7, с. 1187—1198.
147. Ерешенко А. Г., Палайбидович Р. И., Ефимович Н. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 2, с. 429—430.
148. Grubbskus V., Baum K. J. Org. Chem., 1966, v. 33, № 8, p. 3080—3082.
149. Фокин А. В., Галахов В. С., Рабченко И. П. ЖОХ, 1969, т. 39, вып. 7, с. 1603—1606.
150. Ерешенко В. И., Шенников С. А., Файнштейнберг А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 11, с. 2040—2061.
151. Фокин А. В., Галахов В. С., Рабченко В. П. ЖОХ, 1969, т. 39, вып. 6, с. 1340.
152. Кирсанов Н. Л., Фокин А. В., Колосов Ю. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 3, с. 466—472.
153. Фокин А. В., Колосов Ю. Л., Фокин К. В. Авт. свид. СССР 161717; Бюлл. изобр. и товарн. знаков, 1964, № 8, с. 14.
154. Фокин А. В. и др. ЖОХ, 1967, т. 37, вып. 1, с. 152—153.
155. Gauder D. M., Oesterling R. E., Hauptstein M. Lit. CIPA 3203999 (1965); С. А., 1965, v. 63, p. 117606.
156. Hill M. E., Ross L. O. J. Org. Chem., 1967, v. 32, № 8, p. 2595—2600.
157. Hill M. E., Ross L. O. Pat. CIPA 3783144 (1974); С. А., 1974, v. 80, p. 70324.
158. Фокин А. В. и др. Ж. орг. хим., 1971, т. 7, № 6, с. 1165—1167.
159. Kibler M. J., Adler H. G. J. Org. Chem., 1968, v. 33, № 9, p. 3073—3080.
160. Колосов В. Л., Давыдов С. М., Фокин К. В. Авт. свид. СССР 268158; Откр. изобр. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1970, № 15, с. 23.
161. Фокин А. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 2, с. 461—463.
162. Фокин А. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 6, с. 1448—1450.
163. Lit. CIPA 365260 (1972); С. А., 1972, v. 76, p. 153650.
164. Фокин А. В. и др. Авт. свид. СССР 256749; Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1969, № 35, с. 23.
165. Фокин А. В., Колосов Ю. Л., Давыдов С. М. Авт. свид. СССР 351141; Откр. изобр. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1972, № 28, с. 74.
166. Фокин А. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 1, с. 113—115.
167. Кирсанов Н. Л., Фокин А. В. Изв. АН СССР, 1957, т. 112, № 1, с. 67—69.
168. Фокин А. В. и др. ЖОХ, 1965, т. 35, № 9, с. 1602—1604.
169. Фокин А. В. Авт. А. Т. ЖОХ, 1966, т. 36, вып. 1, с. 117—119.
170. Фокин А. В., Колосов Ю. Л., Яценко Р. Д. ЖОХ, 1964, т. 36, вып. 1, с. 119—122.
171. Кирсанов Н. Л., Фокин А. В. Изв. АН СССР, 1956, т. 111, № 5, с. 1035—1038.
172. Кирсанов Н. Л., Фокин А. В. Изв. АН СССР ОХН, 1957, № 12, с. 1439—1451.
173. Марченко Н. В., Крыжан Ю. Л., Макаров С. П. ЖОХ, 1963, т. 33, вып. 10, с. 3382—3386.
174. Фокин А. В. и др. Авт. свид. СССР 247286; Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1969, № 22, с. 29.
175. Кирсанов Н. Л., Фокин А. В., Колосов Ю. Л. ЖОХ, 1967, т. 37, вып. 9, с. 2011—2015.
176. Кирсанов Н. Л. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, № 10, с. 1772—1775.
177. Колосов В. Л. и др. ЖОХ, 1967, т. 37, вып. 3, с. 684—686.
178. Фокин А. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 2, с. 1908—1909.
179. Орешко Г. В., Березина Л. И., Ерешенко Л. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 5, с. 1175—1176.
180. Ерешенко Л. Т., Орешко Л. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 7, с. 1667.
181. Cahay R. E., McGuire R. M. J. Org. Chem., 1972, v. 37, № 19, p. 3041.
182. Hill M. E., et al. Chem. & Eng. Data, 1969, v. 14, № 3, p. 410—412.
183. Фокин А. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 7, с. 1622—1624.
184. Фокин А. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 8, с. 1900—1902.
185. Голубов Р. Г. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 2, с. 383—387.
186. Фокин А. В. и др. Авт. свид. СССР 232979 (1968); Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1969, вып. 2, с. 31.
187. Stevens F. A., Freeman L. P. J. Org. Chem., 1961, v. 29, № 8, p. 2279—2281.
188. Lawton E. A., Cam E. F. C., Shelton D. F. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 17, № 1, p. 188—189; Lawton E. A., Gilchrist D. Inorg. Chem., 1965, v. 4, № 1, p. 116—120.
189. Graham W. H., Parker C. O. J. Org. Chem., 1963, v. 28, № 4, p. 850—853.
190. Graham W. H., Parker C. O. J. Org. Chem., 1963, v. 28, № 5, p. 850.
191. Фокин А. В. и др. ЖОХ, 1969, т. 39, вып. 5, с. 1135—1140.
192. Фокин А. В. и др. Авт. свид. СССР 229505 (1974); Откр. изобр. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1971, № 12, с. 80.
193. Фокин А. В. и др. Изв. АН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 112—114.
194. Currie A. C. et al. J. Chem. Soc., 1970, p. 1104—1106.
195. Mueller K. F., McQuestion W. E. Pat. CIPA 315737 (1967); С. А., 1967, v. 67, p. 11540.
196. Baine K. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 2049—2053.
197. Фокин А. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 12, с. 2803—2805.
198. Фокин А. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 7, с. 1620—1621.
199. Baum K. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 25, p. 7083—7089.
200. Baum K. J. Org. Chem., 1969, v. 34, № 11, p. 3477—3481.
201. Фокин А. В. и др. Авт. свид. СССР 245750; Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1969, № 20, с. 13.
202. Фокин А. В. и др. ЖОХ, 1968, т. 38, вып. 11, с. 2519—2525.
203. Фокин А. В., Колосов Ю. Л., Шенников С. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 10, с. 2394—2396.
204. Фокин А. В., Колосов Ю. Л., Шенников С. И. Авт. свид. СССР 335268; Откр. изобр. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1972, № 13, с. 80.

205. Фоксин А. В. и др. Авт. свид. СССР 238398. Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки. 1969, № 11, с. 31.
206. Фоксин А. В. и др. История Всесоюз. конф. хим. физ. органич. соединений (тезисы докладов). Киев, 1973, с. 56—57.
207. Фоксин А. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 7, с. 1620—1621.
208. Фоксин А. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 6, с. 1319—1350.
209. Gilligan W. H. e. a. Пат. США 3474145 (1970); С.А., 1970, v. 72, p. 12062.
210. Фоксин А. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 6, с. 2145—2146.
211. Фоксин А. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, № 5, с. 221.
212. Фоксин А. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 6, с. 1345—1447.
213. Косырева Ю. М. и др. Авт. свид. СССР 232233. Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки. 1969, № 1, с. 21.
214. Фоксин А. В. и др. Изв. АН СССР. 1968, т. 183, № 6, с. 1361—1364.
215. Фоксин А. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 3, с. 727—728.
216. Davis R. A. e. a. J. Org. Chem., 1967, v. 32, № 1, p. 1992—1994.
217. Engel Laurence, F. Gianni Michael. Пат. США 3561055 (1971); С.А., 1971, v. 74, p. 99439.
218. Ehlisch C. J., Wilson R. D. Inorg. Chem., 1970, v. 9, № 2, p. 311—315.
219. Hurdin G. V. e. a. Inorg. Chem., 1970, v. 9, № 8, p. 1916—1942.
220. Пат. США 3353317 (1967); РЖХим., 1969, 91264.
221. Пат. США 3553410 (1972); РЖХим., 1973, 51245.
222. Пат. США 3559094 (1972); С.А., 1972, v. 78, № 6, p. 192399.
223. Пат. США 3465443 (1968); РЖХим., 1969, 244115.
224. Фоксин А. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 1, с. 199.
225. Ziegler I. I. e. a. J. Org. Chem., 1973, v. 38, № 6, p. 1045—1048.
226. Feth W. C., Frank S., Schaffgen E. J. J. Org. Chem., 1973, v. 38, № 6, p. 1080—1083.
227. Пат. США 3755404 (1973); С.А., 1973, v. 80, № 2, p. 5359.
228. Feth W. C., Frank S., Myers M. D. J. Org. Chem., 1973, v. 38, № 6, p. 1085—1089.
229. Пат. США 3733360 (1973); С.А., 1973, v. 70, № 7, p. 41892.
230. Пат. США 3726903 (1973); С.А., 1973, v. 79, № 7, p. 41987.
231. Wright C. D., Ziegler I. I. J. Org. Chem., 1973, v. 38, № 6, p. 1075—1078.
232. Пат. США 3721009 (1973); С.А., 1973, v. 78, № 21, p. 13542.
233. Пат. США 3568003 (1970); РЖХим., 1971, 141263.
234. Фоксин А. В., Сурдков В. И., Калачиков В. И. в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений. Т. 21. М.: Химия, 1976, 466 с.
235. Азаровская Л. К., Гельман Р. М., Соколов С. В. Ж. орг. хим., 1974, т. 10, вып. 12, с. 2503—2507.
236. Пат. США 3356610 (1968); РЖХим., 1969, 903200.
237. Соедин. органо-технич. препарат. Сб. 12. Пер. с англ. М.: «Мир», 1964, 196 с.
238. Ройдсдейл Д. С., Ризенберг Р. М., Соколов С. В. Авт. свид. СССР 454205; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки. 1974, № 47, с. 41.
239. Соколов С. В. и др. Ж. орг. хим., 1978, т. 9, вып. 10, с. 2021—2026.
240. Соколов С. В. и др. Ж. орг. хим., 1975, т. 11, вып. 3, с. 552—556.
241. Соколов С. В. и др. Ж. орг. хим., 1975, т. 11, вып. 2, с. 303—306.
242. Гуркожа А. В. и др. Авт. свид. СССР 418137; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки. 1971, № 4, с. 63.
243. Sweeney R. J. Org. Synth., 1969, v. 34, № 5, p. 1541—1544.
244. Битовкин Т. А. и др. Авт. свид. СССР 438516; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки. 1974, № 23, с. 69.
245. Бархис В. Л. и др. Ж. орг. хим., 1972, т. 8, вып. 11, с. 2315—2307.
246. Ризенберг Р. М., Ройдсдейл Д. С., Соколов С. В. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1972, т. 17, № 3, с. 347—348.
247. Органич. реакции. Сб. 5. Под ред. Р. Адамс. Пер. с англ. М.: Издательство, 1951, 435 с.
248. Синтез органических соединений. Сб. 2. Под ред. Битова. Пер. с англ. Под ред. Б. А. Калачикова. М.: Издательство, 1949, 655 с.
249. Нефедов О. М., Насоженко А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 2, с. 416—422; Изв. СССР 279608; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки. 1970, № 27, с. 28; С.А., 1971, v. 74, p. 61049; англ. свд. 1340283 (1966); С.А., 1969, v. 70, p. 41963.
250. Grabosky V. J. J. Org. Chem., 1969, v. 34, № 10, p. 2835—2839.
251. Storr M. J. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, № 22, p. 4198—4502.
252. Насоженко В. Е. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 12, с. 2627.
253. Насоженко В. Е., Сивченко Т. В., Насоженко Г. Г. Ж. орг. хим., 1976, т. 12, вып. 1, с. 810—821.
254. Бронко В. Я., Сивченко Т. В., Яковлев Г. Г. Ж. орг. хим., 1974, т. 10, вып. 11, с. 2385—2390.
255. Платонов В. Е. и др. Ж. орг. хим., 1972, т. 8, вып. 2, с. 439—441.
256. Mulrha N. G. e. a. «Tetrahedron», 1975, v. 31, № 9, p. 1207—1207.
257. Harrison D. e. a. «Tetrahedron», 1963, v. 19, № 12, p. 1893—1901.
258. Пат. США 3511683 (1970); GB, Ger., 1970, p. 874, № 2, p. 608.
259. Banks R. E. e. a. J. Chem. Soc. Ser. C, 1966, p. 2103—2106.
260. Gehrig B., Patrick C. R., Taithe J. C. J. Chem. Soc., 1962, p. 196—198.
261. Яковлев О. М. и др. Авт. свид. СССР 341786; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки. 1972, № 49, с. 98; С.А., 1973, v. 78, p. 15760.
262. Платонов В. Е., Ерошкин Н. В., Яковлев Г. Г. Авт. свид. СССР 250898; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки. 1971, № 3, с. 49; С.А., 1971, v. 74, p. 125121.
263. Patrick C. R. e. a. Пат. США 3000956 (1961); С.А., 1962, v. 57, p. 9736.
264. Slacey M. e. a. Англ. пат. 117413 (1963); С.А., 1963, v. 50, p. 3532.
265. Patrick C. R. e. a. Chem. Ind., 1963, № 39, p. 1337—1358.
266. Давиденко К. В. и др. Авт. свид. СССР 370195; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки. 1973, № 50, с. 72.
267. Яковлев Г. Г., Платонов В. Е., Мазышев В. В. Авт. свид. СССР 255230; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки. 1971, № 48, с. 230; С.А., 1971, v. 75, p. 88290.
268. Насоженко В. Е., Ерошкин Н. В., Яковлев Г. Г. Авт. свид. СССР 405891; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки. 1974, № 47, с. 10.
269. Slaters R. D. e. a. J. Chem. Soc. Perkin I, 1974, p. 135—143.
270. Власов А. В., Колбашин Т. С., Яковлев Г. Г. Ж. орг. хим., 1973, т. 9, вып. 4, с. 757—791.
271. Яковлев Г. Г., Фурман Г. Г. Ж. орг. хим., 1973, т. 9, вып. 3, с. 632—660.
272. Rimmer W., Wall L. J. Res. NBS, 1959, v. 63A, p. 167—169.
273. Aichi E., Sigahara R., Taithe J. C. J. Chem. Soc., 1969, p. 164—171.
274. Hollman M., Bittu A. J. J. Am. Chem. Soc., 1933, v. 55, № 10, p. 4350—4591.
275. Hollman M. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 13, p. 3650—3654.
276. Яковлев Г. Г. и др. ЖОХ, 1966, т. 36, вып. 1, с. 147—150.
277. Holbrook G. W. e. a. J. Org. Chem., 1960, v. 31, № 4, p. 1259—1261.
278. Wall L. A., Antonucci J. M. Пат. США 3429935 (1969); РЖХим., 1970, 131198.
279. Parrshall G. W. J. Org. Chem., 1962, v. 27, № 12, p. 1649—1651.
280. Holland D. G., Moore G. F., Tamborski C. J. J. Org. Chem., 1964, v. 29, № 5, p. 1362—1363.
281. Платонов В. Е. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 7, с. 1668—1669.
282. Mulrha R. J. J. Pat. Chem., 1972, v. 1, № 1, p. 361—364.
283. Reberg W. F., Lowe J. U. J. Org. Chem., 1967, v. 32, № 3, p. 582—584.
284. Walker W. F., Lowe J. U. J. Org. Chem., 1967, v. 32, № 3, p. 1219—1215.
285. Воронков Н. Н., Бархис В. А., Алякина С. А. ДАН СССР, 1968, т. 166, № 3, с. 608—601.
286. Воронков Н. Н., Бархис В. А., Алякина С. А. Ж. орг. хим., 1966, т. 2, вып. 10, с. 1903.
287. Filer R., Wang C.-S. Chem. Comm., 1968, № 6, p. 287—288.
288. Rosenkrantz V. V., Shielgaris F. D. J. Fluor. Chem., 1971, v. 1, № 3, p. 317—326.
289. Фоксин А. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. 1971, вып. 4, № 9, с. 135—137.

290. White W. L., Filler R. J. Chem. Soc. Ser. C, 1971, p. 2062-2066.
291. Harper R. J., Soloski E. J., Tamborski C. J. Org. Chem., 1964, v. 29, No. 8, p. 2385-2389.
292. Mapey S. M. u dr. ЖОХ, 1969, т. 39, вып. 10, с. 2319-2323.
293. Razena B. M., Yakobson F. F. ЖОХ, 1969, т. 39, вып. 4, с. 785-787.
294. Бранко В. В. u др. Авт. свид. СССР 366896; Открытие. Пром. образцы. Топари. запат. 1973, № 27, с. 60.
295. Pasquale R. J., Tamborski C. J. Org. Chem., 1969, v. 34, No. 6, p. 1736-1740.
296. Lefebvre B. R. u Chem. Ind., 1962, № 32, p. 1472-1473.
297. Tamborski C., Soloski E. J., Pasquale R. J. Organometal. Chem., 1968, v. 15, No. 2, p. 494-496.
298. Soloski E. J., Ward W. L., Tamborski C. J. Fluor. Chem., 1972/73, v. 2, No. 3, p. 361-371.
299. Stacey M., Taitlow J. C. In: Adv. in Fluorine Chemistry, V. 1. Eds. M. Stacey, J. C. Taitlow. A. G. Sharpe. London, Butterworths Scientific Publ., 1970, 703 p.
300. Wall L. A., Antonucci J. M. Пат. США 3513206 (1970); C.A., 1970, v. 73, p. 26566.
301. Bergoni A., Taitlow J. C., Patrick R. Франц. пат. 1544617 (1968); C.A., 1969, v. 71, p. 112680.
302. Antonucci J. M., Wall L. Пат. США 3265746 (1966); C.A., 1966, v. 65, p. 126020.
303. Antonucci J. M., Brown D. W., Wall L. A. Abstract of papers, 156th Natl. Am. Chem. Soc. Meeting, Div. of Fluorine Chem., paper No. 20, Atlantic City, New York, 1968.
304. Pedler A. E., Taitlow J. C., Uff A. J. «Tetrahedron», 1969, v. 25, No. 7, p. 1597-1611.
305. Бранко В. В., Соколенко В. А., Яковсон Ф. Ф. Ж. орг. хим., 1974, т. 10, вып. 2, с. 300-303.
306. Дорвичков К. В., Платонов В. Е., Яковсон Ф. Ф. Ж. орг. хим., 1975, т. 11, No. 11, с. 2383-2397.
307. Мазышова В. Н. u др. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, No. 1, с. 146-147.
308. Filler R., Rao V. S. J. Org. Chem., 1974, v. 39, No. 23, p. 3421-3423.
309. Birchall J. M. u. J. Chem. Soc. Ser. A, 1967, p. 747-753.
310. Filler R., Heffner E. W. J. Org. Chem., 1967, v. 32, No. 10, p. 3249-3257.
311. Brooke G. M. J. Chem. Soc., Perkin I, 1974, No. 2, p. 233-237; «Tetrahedron Letters», 1971, No. 26, p. 2377-2378.
312. Cox P. L. u. J. Chem. Soc. Ser. C, 1971, p. 1542-1547.
313. Webb A. F., Gilmair H. J. Organometal. Chem., 1969, v. 30, No. 1, p. 281-283.
314. Cox P. L., Pinner R. G., Taitlow J. C. J. Chem. Soc. Ser. C, 1966, No. 6, p. 597-603.
315. Waugh F., Walton D. R. M. J. Organometal. Chem., 1972, v. 39, No. 2, p. 275-279.
316. Бранко В. В., Соколенко В. А., Яковсон Ф. Ф. Ж. орг. хим., 1974, т. 10, вып. 2, с. 300-303.
317. Bunker L., Pedler A. E. «Tetrahedron», 1976, v. 30, No. 19, p. 1829-1834.
318. Bunker L., M. Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. хим. наук, 1971, вып. 2, No. 4, с. 96-103.
319. Chapman N. R. u. J. Chem. Soc. Ser. C, 1971, p. 293-296.
320. White W. L., Filler R. J. Chem. Soc. Ser. C, 1971, p. 2062-2068.
321. Платонов В. Е., Ермолова Н. В. Авт. свид. СССР 198311; Изобр., пром. образцы. Топари. запат. 1967, No. 14, с. 27.
322. Young E. H. P. Авт. пат. 1069394 (1967); C.A., 1968, v. 68, p. 12849.
323. Фурман Г. Г., Яковсон Ф. Ф. Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. хим. наук, 1974, вып. 1, No. 1, с. 78-81.
324. Cox P. L., Whittingham A. J. Chem. Soc., Perkin I, 1974, p. 917-919.
325. Taitlow J. C., Cox P. L. Авт. пат. 1102692 (1968); C.A., 1968, v. 68, p. 115904.
326. Taitlow J. C., Cox P. L. Авт. пат. 1102693 (1968); C.A., 1968, v. 68, p. 43602.
327. Bunker L. W., Mobbs R. H., Walton D. E. M. J. Fluor. Chem., 1973/74, v. 2, No. 3, p. 231-245.
328. Прыбенко Т. Т., Бонина В. А., Воронцов Н. Н. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, No. 10, с. 1798-1803.
329. Norris W. P. J. Org. Chem., 1972, v. 37, No. 1, p. 147-148.
330. Norris W. P. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1972, v. 37, No. 1, p. 147-148.
331. Tamborski C., Soloski E. J. J. Org. Chem., 1969, v. 34, No. 3, p. 746-749; Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, v. 39, вып. 7, с. 5865.
332. Bell L. L., Sagers D. T. Авт. пат. 1241653 (1971); C.A., 1971, v. 75, p. 101305.
333. Bell L. J. Авт. пат. 1241653 (1971); Изв. АН СССР, 1972, 2163111.
334. Kerdous F. G. u др. АН СССР, 1964, т. 159, No. 5, с. 1109-1112.
335. Pasquale R. J., Tamborski C. J. Organometal. Chem., 1968, v. 13, No. 2, p. 273-282; 1968, v. 15, No. 1, p. 233-237.
336. Краузе Э. П., Татауров Г. Н. Авт. свид. СССР 327159; Открытие. Изобр. Пром. образцы. Топари. запат. 1972, No. 5, с. 62; C.A., 1972, v. 76, p. 153317.
337. Мазышова В. Н., Бранко В. В., Воронцов Н. Н., Яковсон Ф. Ф. Ж. орг. хим., 1971, т. 7, вып. 9, с. 1924-1926.
338. Мазышова В. Н., Бранко В. В. Авт. свид. СССР 311896; Открытие. Изобр. Пром. образцы. Топари. запат. 1971, No. 25, с. 395; C.A., 1972, v. 76, p. 140132.
339. De Pasquale R. J., Tamborski C. J. Org. Chem., 1968, v. 33, No. 2, p. 830-843.
340. Герасимов Т. Н. u др. Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. хим. наук, 1973, No. 11, вып. 6, с. 54-60.
341. Фурман Г. Г., Краузе Э. П., Яковсон Ф. Ф. Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. хим. наук, 1976, No. 12, вып. 5, с. 136-137.
342. Bell L. J., Bunker L. W., Filler R. J. Chem. Soc., 1965, p. 3372-3379.
343. Freistadt E., Fiedling H. C., Wakefield J. J. J. Chem. Soc., 1966, p. 708-711.
344. Birchall J. M., Hasselridge R. N., Jones M. E. J. Chem. Soc. Ser. C, 1971, p. 1343-1348.
345. Finner W. J., Wall L. A. Пат. США 3516153 (1964); C.A., 1964, v. 61, p. 10610.
346. Finner W. J., Wall L. A. Пат. США 3016313 (1962); C.A., 1962, v. 57, p. 15803.
347. Бонин пат. 530479 (1963); C.A., 1964, v. 61, p. 3033.
348. Filler R., Woods S. M., Frendelhuai A. F. J. Org. Chem., 1973, v. 38, No. 4, p. 811-812.
349. Бранко В. В., Яковсон Ф. Ф. ЖОХ, 1969, т. 39, вып. 9, с. 2071-2075.
350. Ueda K., Hashiguchi T. Bul. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, No. 3, p. 686-689.
351. Ishikawa N., Tanabe T. «Kore-Karasy» Дзюкен, 1970, v. 75, No. 2, p. 447-448.
352. Ueda K., Hashiguchi T. Янох. пат. 6028493 (1969); C.A., 1970, v. 72, p. 6460.
353. Birchall J. M., Hasselridge R. N., Kemp J. F. G. J. Chem. Soc. Ser. C, 1970, p. 149-155.
354. Бонин А. Г. Канд. дисс. ИИОХ СО АН СССР, Новосибирск, 1969.
355. Wall L. A. u. J. Res. NBS, 1963, v. 67A, p. 181-197.
356. Antonucci J. M., Wall L. A. J. Res. NBS, 1967, v. 71A, p. 33-41.
357. Wall L. A., Antonucci J. M. Пат. США 3304190 (1968); C.A., 1968, v. 69, p. 58939.
358. Victor C. R., Loughlin Mc. Thresher J. Авт. пат. 1110232 (1968); C.A., 1968, v. 68, p. 114245.
359. Alton D. J., Bardon L., Taitlow J. C. J. Chem. Soc., 1962, p. 1801-1805.
360. Мазышова В. Н., Краузе Э. П., Татауров Г. Н. Авт. свид. СССР 270718; Открытие. Изобр. Пром. образцы. Топари. запат. 1970, No. 17, с. 21.
361. Бранко В. В., Бранко В. А., Воронцов Н. Н. ЖОХ, 1969, т. 39, вып. 7, с. 1607-1615.
362. Kutz M. T., Heiner K. J. «Spectrochimica Acta», 1969, v. 25A, No. 6, p. 1155-1157.
363. Birchall J. M. u. J. Chem. Soc. Ser. C, 1971, p. 562-566.
364. Фурман Г. Г. Канд. дисс. ИИОХ СО АН СССР, Новосибирск, 1969.
365. Агавердян Н. Ф., Кочинин Н. Г., Шрейберг В. Д. Авт. свид. СССР 341592 (1975). Открытие. Изобр. Пром. образцы. Топари. запат. 1975, No. 31, с. 78.

363. Doyle A. M., Pallen A. E. J. Chem. Soc. Ser. C, 1972, p. 282-288.
364. Pedler L. E., Tallow J. C. Anal. nat. 223285 (1971); C.A., 1971, v. 75, p. 41521.
365. Бродяк А. Г., Калининский Н. В., Штернберг В. Д. Ж. орг. хим., 1974, т. 10, вып. 9, с. 1923-1927.
366. Бродяк А. Г. и др. J. Chem. Soc., 1965, p. 2088-2094.
367. Яковлев Г. Г., Кобряков Л. С., Фурин Г. Г. Докл. АН СССР 225210; Изобр., (Пром. образцы Товарн. знаков, 1968, № 27, с. 21; РЖХим, 1969, 161218).
368. Brizzolanti D. F., Quares R. W. Пат. ФПТ 212470 (1971); C.A., 1972, v. 76, p. 78358.
369. Пат. Иностранное 6659036 (1996); С.Д., 1972, v. 66, p. 65492.
370. Бондарев Г. Г. и др. Ж. орг. хим., 1976, т. 12, вып. 4, с. 1189-1187.
371. Фурин Г. Г., Терентьева Т. В., Яковлев Г. Г. Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. хим. наук, 1972, вып. 6, № 14, с. 78-89.
372. Deacon G. B., Porritt J. C. J. Organometal. Chem., 1970, v. 22, № 2, p. 287-295.
373. Burdon J., Coo P. L., Faison A. J. Chem. Soc., 1965, p. 2084-2090.
374. Boff L. J., Buxton M. W., Whelan D. E. M. Chem. Ind., 1966, № 6, p. 238.
375. Cohen S. C., Reddy M. L. N., Massey A. G. J. Chem. Comm., 1967, № 8, p. 451-453.
376. Cohen S. C., Reddy M. L. N., Massey A. G. J. Organometal. Chem., 1966, v. 11, № 3, p. 563-564.
377. Яковлев Г. Г., Фурин Г. Г., Терентьева Т. В. Ж. орг. хим., 1974, т. 10, вып. 4, с. 799-804.
378. Яковлев Г. Г., Фурин Г. Г., Терентьева Т. В. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1972, № 10, с. 2128.
379. Фурин Г. Г., Яковлев Г. Г. Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. хим. наук, 1976, № 3, вып. 6, с. 130-124.
380. Фурин Г. Г., Терентьева Т. В., Яковлев Г. Г. Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. хим. наук, 1972, вып. 6, № 14, с. 78-89.
381. Фурин Г. Г., Штернберг В. Д., Яковлев Г. Г. Ж. орг. хим., 1973, т. 11, вып. 6, с. 1294-1297.
382. Boff L. J., E. Spence H. G. Can. J. Chem., 1971, v. 49, № 4, p. 644-649.
383. Chambers R. D., Cunningham J. A., Pyke D. A. «Tetrahedron», 1966, v. 21, № 9, p. 2783-2787.
384. Chambers R. D., Cunningham J. A. Can. Chem., 1966, № 14, p. 469.
385. Storrard W. A. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, № 21, с. 5597-5599.
386. Бродяк А. Г. и др. Докл. АН СССР 362619, Открытия. Изобр. Пром. образцы Товарн. знаков, 1972, № 3, с. 48.
387. Кобряков Л. С., Фурин Г. Г., Яковлев Г. Г. ЖОХ, 1968, т. 38, вып. 3, с. 514-519.
388. Коорини Л. С., Фурин Г. Г., Яковлев Г. Г. Докл. АН СССР 242967 (1969); Изобр., пром. образцы Товарн. знаков, 1969, № 16, с. 32.
389. Кобряков Л. С., Коорини Л. С., Марченко Н. Н. Журн. ВХО им. Л. И. Менделеева, 1970, т. 15, № 6, с. 591-592.
390. Boff L. J., H. Spence R. N., Faison A. R. J. Chem. Soc., 1962, p. 1966-1976.
391. Терентьева Т. В., Фоминский Т. А., Фомин Е. П. Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. хим. наук, 1976, № 12, вып. 5, с. 100-105.
392. Терентьева Т. В. и др. Ж. орг. хим., 1974, т. 10, вып. 10, с. 2166-2171.
393. Yonkang M. I., Fletcher T. L. Can. J. Chem., 1967, v. 45, № 21, p. 2569-2577.
394. Fild M., Schmutzler R. J. Chem. Soc. Ser. A, 1959, p. 840-843.
395. Яковлев Г. Г., Фурин Г. Г., Терентьева Т. В. Ж. орг. хим., 1973, т. 9, вып. 8, с. 1707-1713.
396. Gibson J., Junge A. 5th Int. Symposium of Fluorine Chemistry, Durham (England), C-26.
397. Fild M., Glemser O., Hollenberg J. Naturwiss., 1965, Bd. 52, № 21, S. 590-595.
398. Magagnoli D. G. e. a. Irving, Chem., 1966, v. 5, p. 457-464.
399. Fild M., Glemser O., Hollenberg J. Z. Naturwiss., 1966, Bd. 21a, № 10, S. 926-927.
400. Advances in Fluorine Chemistry, V. 6. Eds. J. C. Tallow, R. D. Deacon, H. H. Hyman, M. Szwarc, London, Butterworths Scientific Publ., 1970, 443 p.
401. Tallow J. C., Ulan, C.I.A. 3498041 (1970); ФХХим, 1971, 56184.
402. Seif C. A. e. a. Пат. США 3341531 (1967); РЖХим, 1969, 1812611.
403. Яковлев Г. Г. и др. Ж. орг. хим., 1974, т. 10, с. 1019-1024.
404. Яковлев Г. Г., Александров Л. А., Якубовский Л. М. Ж. орг. хим., 1974, т. 10, с. 2000-2001.
405. Барбарис А. Н., Александров Л. Я., Якубовский Л. М. Ж. орг. хим., 1972, т. 8, с. 154-155.
406. Якубовский Л. М. и др. Ж. орг. хим., 1974, т. 10, с. 880-887.
407. Tarrant P., Lilquist M. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 3034-3035.
408. Jones R. J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 2340-2360.
409. Mackarian M. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 1859-1859.
410. Якубовский Л. М., Маслов В. С. Усп. хим., 1965, т. 34, с. 81-85.
411. Пат. США 2353303 (1912); C. A., 1942, v. 36, p. 664.
412. Bunnet J., Moe H., Kautian D. J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 2936-2939.
413. Belcher R., Suter A., Tallow J. Anal. Chem. Acta, 1954, v. 10, p. 34-42.
414. Пат. пат. 650053 (1937); Fdrl., 1942, № 5, S. 116.
415. Нев. пат. 650053 (1938); Fdrl., 1942, № 5, S. 116.
416. Кренин Л. Л., Стернов А. Д. ЖОХ, 1964, т. 30, с. 3019-3024.
417. Tsch A. Ber., 1892, Bd. 25, S. 1521-1526.
418. Werth H., Hermann L., Kora V. Makromol. Chem., 1964, Bd. 80, S. 193-124.
419. Якубовский Л. М., Якубовский Г. И. ЖОХ, 1965, т. 35, с. 1422-1426.
420. Александров Л. К., Якубовский Р. М., Сидорова С. В. Ж. орг. хим., 1972, т. 8, вып. 11, с. 2305-2307.
421. Якубовский Л. М., Шолохова В. В. Докл. АН СССР 156355, Бюлл. изобр. и изобр. пат. 1973, № 16, с. 18.
422. Якубовский Л. М. и др. Ж. орг. хим., 1971, т. 7, с. 726-729.
423. Якубовский Л. М., Якубовский В. Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты. М., Медицина, 1971, 328 с.
424. Фоминский Т. А., Якубовский Л. М. Докл. АН СССР 401127, Открытия. Изобр. Пром. образцы Товарн. знаков, 1974, № 7, с. 277.
425. Якубовский Л. М., Фоминский Т. А., Якубовский Л. М. Ж. орг. хим., 1970, т. 6, с. 2035-2040.
426. Якубовский Л. М. и др. Ж. орг. хим., 1974, т. 10, с. 203-209.
427. Якубовский Л. М. и др. Ж. орг. хим., 1973, т. 9, с. 649-655.
428. Якубовский Л. М. и др. Ж. орг. хим., 1972, т. 8, с. 851-855.
429. Колесов В. И. и др. Ж. орг. хим., 1974, т. 10, с. 1230-1236.
430. Колесов В. И. и др. Ж. орг. хим., 1972, т. 8, с. 1075-1081.
431. Колесов В. И. Канд. дисс. ИОХ АН УССР, Киев, 1973.
432. Bergmann E., Herzog J. Ber., 1929, Bd. 52, S. 893-926.
433. Якубовский Л. М., Маличенко Б. Ф. ЖОХ, 1962, т. 32, с. 3035-3039.
434. Маличенко Б. Ф. Канд. дисс. ИОХ АН УССР, Киев, 1964.
435. Гетте С. С. и др. Докл. АН СССР 185881, Изобр., пром. образцы Товарн. знаков, 1966, № 18, с. 36.
436. Якубовский Л. М., Маличенко Б. Ф. ЖОХ, 1963, т. 33, с. 1561-1564.
437. Маличенко Б. Ф., Якубовский Л. М. ЖОХ, 1964, т. 34, с. 1755-1210.
438. Якубовский Л. М., Маличенко Б. Ф. ЖОХ, 1965, т. 35, с. 490-493.
439. Якубовский Л. М. и др. Журн. ВХО им. Л. И. Менделеева, 1962, т. 6, с. 709-712.
440. Фурин Г. Г. Докл. АН СССР 242966 (1969); ЗИЛ, 1970, Bd. 1, S. 1669.
441. Сидорова С. В. и др. Ж. орг. хим., 1974, т. 10, с. 413.
442. Якубовский Л. М. и др. ЖОХ, 1968, т. 38, с. 1500-1533.
443. Klabunde K. K., Burton D. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 1711-1712.
444. Якубовский Л. М. и др. Ж. орг. хим., 1976, т. 12, вып. 1, с. 166-173.
445. Viles J. Ber., 1912, Bd. 65, S. 1345-1347.

446. Klabunde K., Austin D. J. *Am. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 820-828.
447. Алексеева Т. А., Белова В. М., Ягуцкий Л. М. *Ж. орг. хим.*, 1974, т. 10, с. 1053-1079.
448. Vignier E. e. o. *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2976-2979.
449. Ягуцкий Л. М., Бойко В. Н. *ЖОХ*, 1960, т. 39, с. 195-198.
450. Yagubskii L. M. e. o. «*Synthesis*», 1975, № 11, s. 721-723.
451. Ягуцкий Л. М., Ченко Е. А. *Ж. орг. хим.*, 1973, т. 7, с. 2161-2167.
452. Heine A. e. o. *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, v. 63, p. 1478-1479.
453. Органические реакции. Под ред. Р. Делча. Т. 2. Пер. с англ. Под ред. А. Я. Берлина. М.: Издательство, 1950. 381 с.
454. Дроздова М. И., Ягуцкий Л. М. *Ж. орг. хим.*, 1973, т. 9, с. 2107-2172.
455. Дроздова М. И., Ягуцкий Л. М. *Ж. орг. хим.*, 1971, т. 7, с. 2000.
456. Дроздова М. И., Кавал. Димс. ИОХ АН УССР, Киев, 1973.
457. Ягуцкий Л. М., Дроздова М. И. *ЖОХ*, 1966, т. 36, с. 1309-1313.
458. Ягуцкий Л. М., Дроздова М. И. *ЖОХ*, 1966, т. 36, с. 1343-1349.
459. Ягуцкий Л. М., Гандельман Л. Э., Никитенко В. П. *Ж. орг. хим.*, 1971, т. 7, с. 689-690.
460. Бюлл. пат. 718129. НПС-Фтор, сер. 12, 1972, № 126.
461. Гандельман Л. Э., Ягуцкий Л. М. *Докл. хим. ж.*, 1973, т. 41, с. 641-642.
462. Гандельман Л. Э. и др. *Ж. орг. хим.*, 1972, т. 8, с. 1659-1663.
463. Ковачко Б. В., Алексеева Т. А., Ягуцкий Л. М. *Ж. орг. хим.*, 1972, т. 8, с. 830-834.
464. Синтезы органических препаратов. Под ред. Л. Давидовича. Е. Е. Пер. с англ. Под ред. Б. А. Каланского. М.: Издательство, 1949. 664 с.
465. Милетина Н. Н., Орлов В. В., Ягуцкий Л. М. *Ж. орг. хим.*, 1974, т. 10, с. 294-296.
466. Schlotzner M. e. o. *Chem. Ber.*, 1964, Bd. 97, S. 1633-1637.
467. Finger G., Komarski M. *Trans. Fil. State Acad. Sci.*, 1944, v. 37, p. 66-68; С. У. 1945, с. 79, p. 1146.
468. Ягуцкий Л. М., Киндратенко Н. В., Павлов В. И. *ЖОХ*, 1976, т. 46, с. 620-623.
469. Doug G., Steinman H. J. *Am. Chem. Soc.*, 1946, v. 68, p. 1987-1989.
470. Doug G., Schilling P., Gross J. J. *Am. Chem. Soc.*, 1974, с. 96, p. 876-883.
471. Ягуцкий Л. М. и др. *Ж. орг. хим.*, 1975, т. 11, с. 459-460.
472. Doug G., Steinman H. J. *Organometal. Chem.*, 1973, с. 55, p. 143-151.
473. Müller R., Datshe C. *Chem. Ber.*, 1906, Bd. 39, S. 1609-1613.
474. Pearson W. e. o. *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, v. 67, p. 1769-1770.
475. Алексеева В. В. и др. *Ж. орг. хим.*, 1975, т. 11, с. 1086-1090.
476. Синтезы гетероциклических соединений. Т. 4. Под ред. А. Я. Минджура. Изд. МП Аргет.СР, Ерусалим, 1959. 104 с.
477. Ковачко В. В., Алексеева Т. А., Ягуцкий Л. М. *Ж. орг. хим.*, 1974, т. 10, с. 1698-1701.
478. Филатов Ю. А. и др. *Ж. орг. хим.*, 1975, т. 11, с. 1066-1069.
479. Ягуцкий Л. М. и др. *Докл. хим. ж.*, 1975, т. 41, с. 498-500.
480. Busch K., Mc Onie J., Seyer E. J. *Chem. Soc.*, 1959, p. 525-530.
481. Wheeler L., Mc Farland A. J. *Am. Chem. Soc.*, 1920, v. 42, p. 105-108.
482. Ягуцкий Л. М., Кузнецкий М. М., Ильинский А. Я. *Ж. орг. хим.*, 1971, т. 7, с. 1321-1324.
483. Зубиловский В. М. *ДАН СССР*, 1952, т. 87, с. 759-762.
484. Ягуцкий Л. М., Милетинко Н. А. *ЖОХ*, 1967, т. 37, с. 1798-1802.
485. Ягуцкий Л. М., Милетинко Н. А. *ЖОХ*, 1966, т. 36, с. 1983-1987.
486. Mandelsheim M., Stokes C., Nodiff E. J. *Am. Chem. Soc.*, 1932, v. 54, p. 4005-4010.
487. Милетинко Н. А. и др. *NFC*, 1976, № 9, с. 1262-1265.
488. Heine A., Zittler W. J. *Am. Chem. Soc.*, 1961, с. 74, p. 1103-1104.
489. Троицкая В. И. и др. *Ж. орг. хим.*, 1974, т. 10, с. 1524-1529.

Указатели

297

- Тетрафтор-1,1-дихлор-2-(дифторхлорметил)бутен-3-ол 2, 32, 39
- Тетрафтор-1,1-дихлор-2-фенилпропанол-2 30
- 2,4,4,4-Тетрафтор-1,1-дифенил-3-(трифторметил)бутан-1 32
- (Тетрафтор-2-подзаты) пентафторбензильный эфир 201, 202
- 4-(2,3,5,6-Тетрафтор-4-карбоксифенил)-2,3,5,6-тетрафторбензойная кислота см. 4,4'-Оксиды (тетрафторбензойная) кислота
- 2,3,5,6-Тетрафтор-*п*-крезол 153
- 2,3,5,6-Тетрафтор-4-меркаптобензойная кислота 219-221
- Тетрафтор-2-нитро-1-нитрофан 102
- Тетрафтор-4-нитрофтореновая кислота 102, 103
- амид 103
- нитрил 102, 103
- хлорангидрид 102
- 2,2,9,9-Тетрафтор-5-нитрогидрат[1,8-*c*,*d*] пиран 273, 273
- 2,3,5,6-Тетрафтор-4-нитрофенол 200, 201
- 3,4,5,6-Тетрафтор-3-нитрофенол 196, 197
- Тетрафтор-2-нитрофторенитрил 101
- 2,3,5,6-Тетрафтор-4-оксисбензальдегид 222, 223
- 2,3,5,6-Тетрафтор-4-оксисбензойная кислота 195
- 2,2,3,3-Тетрафторпропионовая кислота 53, 54
- 1,1,1,3-Тетрафторпропионовая кислота 40
- Тетрафторпероксид, дигидративная соль 181, 182
- Тетрафтортерфталозиднитрил 190
- 2,3,5,6-Тетрафтор-4-трифторметилстирол 152, 153, 154
- 2,3,5,6-Тетрафтор-1-трифторметилфенол 203, 204
- (2,3,5,6-Тетрафтор-4-трифторметилфенил)-уксусная кислота 176, 177
- (2,3,5,6-Тетрафтор-4-трифторметилфенил)-аминуксусная кислота 177
- α*-(2,3,5,6-Тетрафтор-4-трифторметилфенил)-этиловый спирт 153
- 2,3,5,6-Тетрафтор-4-трифторметилфенол см. Перфтор-*п*-крезол
- 3,1,5,6-Тетрафтор-2-фенилбензойная кислота 213, 214
- 1,2,3,4-Тетрафторфлуорен 214
- Тетрафторгидроксиантрацен 188, 189
- 1,1,3,3-Тетрафтор-3-хлорбензол 21
- Тетрафтор-3-хлорбензойная кислота 22
- 1,3,3,3-Тетрафтор-1-хлор-2-трифторметилпропен-1 8, 9
- Тетрафтор-1-хлор-1,2-эпокси-2-(дифтор-хлорметил)бутен-3 32, 33
- 1,1,3,3-Тетрафтор-3-хлор-1,2-эпокси-2-фенилпропан 40
- Тетрахлор-1,2-бис(4-карбокситетрафенил)-этан 247
- 1,1,1,2-Тетрахлор-2-(пентафторфенил)этан 164, 165
- Тетрахлорфталевая кислота, диамид 189
- Тетрахлорфталодинитрил 189
- 4,4'-Трисбис(тетрафторбензил)тетрафтороксид, дифторангидрид 224, 225
- Тридекафтор-7-оксисбензон-8-олая кислота, нитрил 185
- Триметилдифторметилдиоло 7
- Три(перфторимид)бор 82
- 1,3,3-Трис(дифторимидо)бутан 114
- 2,2,4-Трис(дифторимидо)-5-метилгексан 114
- 2,2,4-Трис(дифторимидо)-4-метилпентан 118
- 2,2,4-Трис(дифторимидо)-1,1,1,1-тетрафтор-4-метилпентан 111
- Трис(пентафторфенил)фосфат 217
- Трис(пентафторэтил)арсен 78, 79, 80
- 2,4,6-Трис(пентафторокси)анилин 283-285
- Трис(пентафторокси)бензол 254, 255
- 2,4,6-Трис(пентафторокси)нитробензол 255
- 2,4,6-Трис(пентафтор-трет-бутил)-1,3,5-триазин 84, 95
- Трис(трифтороцетат) 210
- Трис(трифтороцетат)нодека 267
- фторилуцила 231
- 1,2,3-Трис(трифторметил)бензол 226, 227
- Тригидидиформил(трифенилдиформил) 109, 110
- п,о,п-Трифтор-*п*-аминофторенон см. Трифторметил-*п*-аминофенилкетон
- Трифтороцетат
- рутил 73
- трифтороцетилрутил 75
- фенилрутил 75
- α*-Трифтороцетилбензоилхлорид 282
- α*-Трифтороцетилбензоилхлорид 282
- 1,1,2,2-Трифтор-1,2-бис(дифторазино)бензол 111, 112
- 1,4,4-Трифтор-3,5-бис(трифторметил)бутен-1 (перфтор-трет-бутил)этилен 9, 10
- 1,1,1-Трифтор-2,2-бис(трифторметил)гексан 6, 7
- 5,5,5-Трифтор-4,4-бис(трифторметил)пексен-1 7
- 1,1,1-Трифтор-2,2-бис(трифторметил)-пропан 7
- 4,4,4-Трифтор-3,3-бис(трифторметил)-1-фенилбутин 118
- 1,1,1-Трифтор-2,2-бис(трифторметил)-4-фенилпропан 1
- 1,1,1-Трифтор-4-бром-2,2-бис(трифторметил)-бутан 9
- Трифторбромметан 7
- 1,3,3-Трифтор-1,3-дихлорэтан см 37
- 1,1,1-Трифтор-3,3-дихлорпропан 18
- 3,3,3-Трифтор-1,1-дихлор-2-трифторметилпропен 1, 8, 9
- 1,3,3-Трифтор-1,3-дихлор-2-метилпропан 31
- Трифтор-1,3-дихлор-1,2-эпокси-2-фенилпропан 32
- Трифтор-1,2-дихлордиэтилоксиацетат 71
- 1,1,1-Трифтор-4-нод-2,2-бис(трифторметил)-этан 9
- Трифторметил-*п*-аминофенилкетон (о,о,о-Трифтор-*п*-аминофенилкетон) 251-253
- о-Трифторметилбензальдегид 232, 233, 234
- 1-Трифторметил-2,3,5,6-бензилтетракарбоновая кислота 234, 235
- м*-Трифторметилбис(трифтороцетокси)мол-бензол см. *м*-Бис(трифтороцетокси)-молбензотрифторид
- Трифторметилмеркаптан рутил см. Бис(трифторметил)этилутил
- Трифторметил-*о*-нитрофенилсульфон 255-257
- Трифторметил(пентафтор-2-бромпропил)-рутил 76
- Трифторметил(перфтор-трет-бутил)рутил 75, 76
- 2-Трифторметил-3-*н*-пропилгексен-2-олая кислота 36
- Трифторметилдирут трифтороцетат 75
- п*-Трифторметилсульфонил-*п*-азидан 362
- 2-Трифторметилсульфониланиридия 275, 276
- Трифторметилсульфид меди 250
- 2-Трифторметилсульфидиридия 275
- Трифторметил-*п*-олактон 252
- α*-Трифторметилфенилбис(трифторметилкарбинол) 239, 240
- 4-Трифторметилфурфур-3-карбоновая кислота 271, 272
- 4,4,4-Трифтор-3-акси-3-дифторнитрометил-массаная кислота 100, 101
- лактон 100, 101
- Трифтор-2-акси-2-фенилпропионовая кислота 54, 55
- 1,1,1-Трифтор-2-фенилпропионен 10
- 3,3,3-Трифтор-1,1,2,2-тетракарбонол, пириновая соль 33
- 1,3,3-Трифтор-1,3,3-трихлор-2-метилпропанол-3 31
- 1,1,2-Трифтор-1,3,3-трихлор-2-пентафторфенилпропанол-2 33
- 1,1,1-Трифтор-3,3,3-трихлорпропан 17
- 1,1,3-Трифтор-1,3,3-трихлор-2-фенилпропанол-2 31, 32
- 1,3,3-Трифтор-2-хлороцетан 36, 37
- 1,1,3-Трифтор-2-хлордиэтилсульфид 64
- Трифтор-1-хлор-1-нитрозо-2-нитрофан 59
- 1,1,1-Трифтор-3-хлорпропан 17
- Трифтор-1-хлорпропан 17, 18
- 2,2-2-Трифтор-3-хлордифтордифторметилсульфид эфир 92
- 1,1,2-Трихлор-1-(пентафторфенил)этан 156
- 1,1,2-Трихлор-2-(пентафторфенил)этан 165
- 1,1,3-Трихлорперфтор(3-фенилпропанол-2) 33
- Удесафтор-5,6-дихлоргексилбензол 237
- Удесафтор-6-оксаксен-7-олая кислота, нитрил 132, 133
- п*-Фенилбис(трифторметил)кетеним 47, 48
- п*-Фенил-2-гидроперфторобутулатимид 13
- 1-Фенил-1-гидроперфтор(1-метилбутанеи-3) 14, 15
- Фенилдиазоний хлористый 61, 62
- 1-Фенил-1,3-дигидроперфтор(3-метилбутен-1) 14, 15
- Фенилдиформазинуксусная кислота, нитрил 123
- 4-Фенилперфторбутокс 237
- 6-Фенилперфторгексен 237
- 4-Фенилперфтормассаная кислота, метило-вый эфир 236
- Фенилрутил трифтороцетат 78
- Фенилтетрафторсукья 268, 269
- п*-Фенил-1,1,1-трифтор-2,2-бис(трифторметил)-3-фенилпропионид 40, 41
- п*-Фенил-1,1,1-трифтор-2,2-бис(трифторметил)-3-(4-хлорфенил)пропилидин 41
- Фенил(3,3,3-трифтор-1,2-дихлорпропенил)-сульфид 257
- Фенил(3,3,3-трифтор-1,2-дихлорпропенил)-сульфид 257, 258
- Фенилтрифторметилрутил 77, 78
- Фенил(β-фтор-*α*-трифторметил-β-фенил-метил)кетан 33, 34
- Фтороанилин, трис(трифтороцетат) 254
- 2-Формилбензотриазин 278, 279
- Фторбензол 137, 138
- Фторбензилнитрометан 88, 89
- 4-Фтор-4-дифтормассаная кислота 90
- Фторленинуксусная кислота, этиловый эфир 89
- Фтордидитрол 70, 88, 108
- 2-Фтор-2,2-динитроэтилдидидидиловый эфир 95
- 2-Фтор-2,2-динитроэтиловый эфир акрило-вой кислоты 104
- 1-Фтор-1,1-дихлор-2-(дифторметил)бутен-3-ол-2 32, 33
- 3-Фтор-2-нитроэтиловый эфир акрило-вой кислоты 104
- 3-Фтор-1-пентафторфурфур-4-фенилхлорид 84
- Фтортрифторметан 88
- 3-Фтор-2-трифторметилгексен-2-олая кислота 55, 56
- 4-Фторуранин 86, 87
- Фторхлордидитрометан 89
- 1-Фтор-1-хлор-1,2-эпокси-2-(дифторхлорметил)бутен-3 33
- п*-Хлор-*п*-*Н*-бис(трифторметил)анилин 261
- (2-Хлорфтордидитропропионил)бензол (Гексафтор-2-хлорантропиловый эфир бензойной кислоты) 24, 25
- 4-Хлор-3,5-динитробензилтрифторид 231, 242
- о-Хлорбензилдиформазин 254
- о-Хлор-*п*-метил-*п*-трифторметиланилин 260
- 4-Хлор-3-нитробензилтрифторид 232
- Хлорперфторметан 34, 35
- п*-Хлор-*п*-трифторметил-*п*-трихлорметил-анилин 260, 261
- п*-Хлорфтордидитрохлорид 246
- 2-Хлоруранин-1'-дигидроперфторобутуловый эфир 22, 23
- Этилалкофторобутиловый эфир 36
- Этил-*α*-(перфтор-трет-бутил)бензалловый эфир 23, 24
- Этилперфторобутиловый эфир 36, 36
- Этилперфторобутиловый эфир 64, 65
- Этилтрифторметилсульфид 65
- Этил-*α*-хлорбензилловый эфир 23, 24
- α*-Этоксиперфтор(β,β-диметилхлорановый) кислота, нитрил 51

C ₂ H ₁₀ F ₂ N ₂ O ₂	89	C ₂ H ₂ F ₂ N ₂ O ₆	91	C ₂ H ₁₀ F ₂ N ₂ O ₃	101
CCl ₂ F ₂ NO	57	C ₂ H ₂ F ₂ N ₂ Hg	73	C ₂ H ₁₀ F ₂ N ₂	112
CCl ₂ F ₂ N ₂ O ₂ S	123	C ₂ H ₂ Cl ₂ ClF ₂ S	63	C ₂ H ₁₀ F ₂ N ₂ O	118, 119
CF ₂ N ₂ O	88	C ₂ H ₂ F ₂ N ₂ O ₂	122	C ₂ H ₁₀ F ₂ N ₂ O ₄	121
CHF ₂ NO ₂	87	C ₂ H ₂ F ₂ N ₂ O ₄	106	C ₂ H ₁₁ F ₂ NO	117
		C ₂ H ₂ F ₂ N ₂ O ₅	94	C ₂ H ₁₁ F ₂ N ₂	113
C ₂ ClF ₂ N ₂ O ₂	39	C ₂ H ₂ F ₂ N ₂ O ₂	120	C ₂ H ₁₂ F ₂ N ₂ O	115, 116
C ₂ Cl ₂ F ₂ O ₂ S	71	C ₂ H ₂ F ₂ N ₂	108		
C ₂ F ₂ Hg	72			C ₂ BrF ₇	149
C ₂ F ₂ H ₂ S ₂	71	C ₂ Cl ₂ F ₂ O	32	C ₂ F ₂ N ₂ Na	53
C ₂ F ₂ S ₂	65	C ₂ F ₂ N ₂ O ₂	56	C ₂ F ₂ N	186
C ₂ HF ₂ NO ₄	99	C ₂ F ₂ N	51	C ₂ F ₂ N ₂	140
C ₂ H ₂ F ₂ N ₂ O ₃	90	C ₂ F ₂ NS	56	C ₂ F ₂ N ₂	143
C ₂ H ₂ F ₂ N ₂	114	C ₂ H ₂ F ₂ N ₂ O ₂	43	C ₂ F ₁₀ O ₂	27
		C ₂ H ₂ F ₁₀ N ₂ O ₂	26, 27	C ₂ F ₁₁ NO	132
C ₂ BrF ₂ O	37	C ₂ H ₂ F ₂ N ₂ O ₂	107	C ₂ F ₁₂	126
C ₂ ClF ₂ N ₂ O	58	C ₂ H ₂ F ₂ NO ₃	93	C ₂ F ₁₂ O ₂	130
C ₂ ClF ₂ O ₂ S	70	C ₂ H ₂ F ₂ N ₂ O ₆	95	C ₂ H ₂ F ₂ O	44
C ₂ F ₂ IO	38	C ₂ H ₂ FN ₂ O ₆	95	C ₂ HF ₂ O ₂	174
C ₂ F ₂ NO ₃	96	C ₂ H ₂ F ₂ NO ₃	97	C ₂ HF ₂ N ₂	52
C ₂ F ₂ N ₂	59	C ₂ H ₂ F ₂ NO ₃	93	C ₂ HF ₂ O	194
C ₂ F ₂ N ₂ O ₂	42	C ₂ H ₂ Cl ₂ Hg	75	C ₂ HF ₂ S	203
C ₂ HF ₂ O	20, 34			C ₂ H ₂ ClF ₂ N ₂ O ₄	231
C ₂ HF ₂ O ₂ S	69	C ₂ ANr ₁₃	78	C ₂ H ₂ F ₂ O ₂	222
C ₂ H ₂ Cl ₂ F ₂ O	36	C ₂ BrF ₂	147	C ₂ H ₂ F ₂ O ₂ S	219
C ₂ H ₂ F ₂ N ₂ O ₂	92	C ₂ BrF ₂ F ₄	148	C ₂ H ₂ F ₂ O ₃	195
C ₂ H ₂ F ₂ O ₂	53	C ₂ F ₂ N ₂	212	C ₂ H ₂ F ₂ O ₂	38
C ₂ H ₂ Cl ₂ F ₂ NO ₃	92	C ₂ F ₂ O	45	C ₂ H ₂ F ₂ NO ₃	221
C ₂ H ₂ F ₂ NO	115	C ₂ F ₂ P	214	C ₂ H ₂ BrF ₂	229
		C ₂ F ₁₀	11	C ₂ H ₂ F ₂ N ₂ O ₄ S	255
C ₂ ClF ₂	8	C ₂ F ₂ IO	124	C ₂ H ₂ F ₂ O	193
C ₂ H ₂ Cl ₂ F ₂ Hg	74	C ₂ F ₂ IO ₂	66	C ₂ H ₂ F ₂ Hg	77
C ₂ F ₂ N ₂ O ₂	102	C ₂ H ₂ F ₂ O ₂	271	C ₂ H ₂ F ₂ O ₂	28
C ₂ F ₂	15	C ₂ H ₂ F ₂ N ₂ O	196, 198, 200	C ₂ H ₂ F ₂ N ₂ O ₁₂	104
C ₂ F ₂ S	46	C ₂ H ₂ F ₂ N ₂ O ₂ S	275	C ₂ H ₂ F ₂ NO ₂ S	276
C ₂ F ₂ FS	68	C ₂ H ₂ Cl ₂ F ₂	137	C ₂ H ₂ F ₂ O ₂	5
C ₂ HF ₂ NO	41	C ₂	268		
C ₂ HF ₂ N	82	C ₂ H ₂ F ₂ SO ₂	29		
C ₂ HF ₂ O	18	C ₂ H ₂ F ₂ S ₁	64		
C ₂ HF ₂ S	62	C ₂ IL ₂ F ₂ O	20	C ₂ ClF ₂	159
C ₂ H ₂ Cl ₂ F ₂ O	31	C ₂ H ₂ Cl ₂ F ₂ O	22	C ₂ F ₂ Hg	77
C ₂ H ₂ FN ₂ O ₂	86	C ₂ H ₂ F ₂	39	C ₂ F ₂ N ₂	188, 190
C ₂ H ₂ F ₂ N ₂	70	C ₂ H ₂ F ₂ NO ₄	103	C ₂ F ₈	138, 152
C ₂ H ₂ F ₂ N ₂ O ₁₀	107	C ₂ H ₂ F ₂ N ₂ O ₄ Si	105	C ₂ F ₈ IO	207

C_6F_7Si	242	$C_6H_7F_7NO_3S_2$	257	$C_{12}H_{10}F_4O_4$	253
C_8F_{12}	81	$C_8F_{10}O_6O_2$	25		
C_8F_4	13			$C_{12}F_8$	151
C_8F_4Hg	76	$C_{10}F_9$	140	$C_{12}H_2F_8O$	173
$C_8F_4I_4$	67	$C_{10}F_9O$	171	$C_{10}H_2F_{10}$	150
C_8HF_6	163	$C_{10}F_{11}$	141	$C_{12}H_2F_8NO$	213
$C_8H_2Cl_2F_4$	155	$C_{10}HF_8O$	170	$C_{12}H_2F_8O_2$	190, 218
$C_8H_2F_3N$	187	$C_{10}H_2F_3NS$	279	$C_{12}H_2F_8NO_2$	183
$C_8H_2F_3O$	167	$C_{10}H_2F_4$	239	$C_{12}H_2F_8O_2$	242
$C_8H_2F_9$	9	$C_{10}H_2Cl_2F_2O_2$	24	$C_{12}H_2F_{11}O$	232
$C_8H_2F_2NO_3$	98	$C_{10}H_2F_2N$	47		
$C_8H_2F_2O$	232	$C_{10}H_2F_2Cl_2$	236	$C_{12}Cl_2F_{10}$	161
$C_8H_2F_2N_2$	111	$C_{10}H_2F_2O$	237	$C_{12}F_{10}$	162
$C_8H_2F_2NO$	251	$C_{10}H_2F_2N_2$	61	$C_{12}F_{10}O_4$	185
$C_8H_2F_2N_2$	259	$C_{10}H_2F_2N$	240	$C_{12}F_{13}O_3$	202
$C_8H_2F_8$	12	$C_{10}H_2F_{12}O_8$	129	$C_{12}H_2F_8O_4$	177
$C_8H_2F_2O_3$	128	$C_{10}H_2Cl_2F_2N_2$	251	$C_{12}H_2F_8O_5$	179
$C_8H_2F_2NO_2$	238	$C_{10}H_2F_2N_2O_2S_2$	263	$C_{12}H_2F_{10}O$	160
$C_8H_2F_3$	228	$C_{10}H_{11}BF_3O_3$	82	$C_{12}H_2F_{18}O$	131
$C_8H_2F_4N_2$	110			$C_{12}H_2F_{20}O_8$	131
$C_8H_2F_8$	6	$C_{11}HF_{15}$	227	$C_{12}H_{10}F_{22}N_2O_4$	253
$C_8H_2F_8S_2$	49	$C_{11}H_2F_8O_4$	266		
$C_8H_{12}F_4N_2$	50	$C_{11}H_2F_3O_3$	234	$C_{12}F_{22}N_3$	84
		$C_{11}H_2F_4$	14	$C_{12}H_2F_{10}O$	166
C_8F_{10}	139	$C_{11}H_2F_4N_2O_2$	280		
$C_8F_7S_2$	201	$C_{11}H_2F_4O_7$	130	$C_{12}H_2F_8O_2S$	184
C_8F_2N	144	$C_{11}H_2F_3O_2$	156	$C_{12}H_{10}F_4O_4$	33
$C_8F_2NO_3$	135	$C_{11}H_2F_6O_2$	236	$C_{12}H_{10}F_4O_4$	244
$C_8H_2F_7N$	207				
$C_8H_2F_7O$	223	$C_{12}As_2F_{18}$	80	$C_{12}H_2F_7N$	84
$C_8H_2F_7$	152	$C_{12}Cl_2F_8$	146	$C_{12}H_{10}F_7N$	40
$C_8H_2F_7O_3$	176	$C_{12}F_{10}O_3S_3$	224	$C_{12}H_{11}F_4N_3$	85
$C_8H_2F_8$	226	$C_{12}F_{10}S$	205		
$C_8H_2F_8O_1$	175	$C_{12}HF_2O_2$	197	$C_{12}F_{14}S_2$	206
$C_8H_2ClF_2O$	30	$C_{12}H_2F_2O_2$	191	$C_{12}F_{15}O_2P$	217
$C_8H_2Cl_2F_2O_2S$	257	$C_{12}H_2F_2O_2S$	192	$C_{12}F_{13}O_2$	102
$C_8H_2F_4NS$	278	$C_{12}H_2F_4N_2O$	208	$C_{12}H_2F_4N$	179
$C_8H_2F_5$	154	$C_{12}H_2F_4NS_2$	211		
$C_8H_2F_5O$	165, 168	$C_{12}H_2F_4NS_2O_3$	253	$C_{20}H_2F_{12}O_8$	181, 182
$C_8H_2F_5O_2$	169	$C_{12}H_2F_4NO_3$	272	$C_{20}H_{10}F_4O_8$	180
$C_8H_2F_5$	217	$C_{12}H_2F_4O_3S$	273		
$C_8H_2F_5NO$	258	$C_{12}H_2F_4N_2O$	265	$C_{21}F_{21}$	216
$C_8H_2F_5O_2$	248	$C_{12}H_2F_4N_2O$	209		
$C_8H_2F_5O_3$	54	$C_{22}H_{10}F_3Sb$	269	$C_{24}F_{18}$	145