

Фторування карбонових кислот трифторсульфуранами, що містять пентафторетоксигрупу

Фторирование карбоновых кислот трифторсульфуранами, содержащими пентафторэтоксигруппу

Fluorination of carboxylic acids with trifluorosulfurans containing pentafluoroethoxy group

Науковий керівник – д.х.н., проф. кафедри органічних та фармацевтичних технологій

Куншенко Б. В., Куншенко Б. В., Kunshenko B. V.

Литвиненко Є. М., Литвиненко Е. М., Litvinenko E. M.

***Анотація:** Вивчено реакції фторування ароматичних карбонових кислот амінотри-фторсульфуранами, що містять перфторалкоксильні угруповання. Показано, що в м'яких умовах ароматичні карбонові кислоти з виходами, близькими до кількісних, перетворюються на фторангідриди, які при більш високій температурі з високими виходами перетворюються на відповідні бензотрифториди.*

***Ключові слова:** карбонові кислоти, амінотрифторсульфурани, бензоїлфториди, бензотрифториди.*

***Аннотация:** Изучены реакции фторирования ароматических карбоновых кислот аминотрифторсульфуранами, содержащими перфторалкоксильные группировки. Показано, что в м'яких условиях ароматические карбоновые кислоты с выходами, близкими к количественным, превращаются во фторангидриды, которые при болеевысокой температуре с высокими выходами превращаются в соответствующие бензотрифториды.*

***Ключевые слова:** карбоновыекислоты, аминотрифторсульфураны, бензоилфториды, бензотрифториды.*

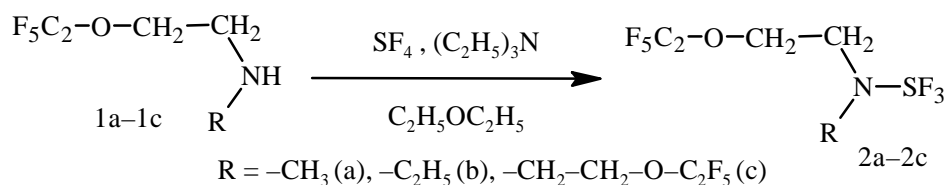
***Annotation:** The reactions of fluorination of aromatic carboxylic acids with aminotrifluorosulfurans containing perfluoroalkoxy groups have been studied. It has been shown that under mild conditions aromatic carboxylic acids with quantitative yields are converted into fluoroanhydrides, which at higher temperatures are converted in high yields to the corresponding benzotrifluorides.*

***Key words:** carboxylic acids, aminotrifluorosulfurans, benzoylfluorides, benzotrifluorides.*

Диалкіламінотрифториди сірки (DAST) є хорошими фторуючими агентами для заміни на фтор гідроксильної групи в спиртах, а також карбонільного кисню в альдегідах і кетонах. Однак, використовувані до теперішнього часу диалкіламінотрифторсульфурані, що містять етильні або морфоліновий замісники у атома азоту, розкладаються при досить низьких температурах (близько 90 °С).

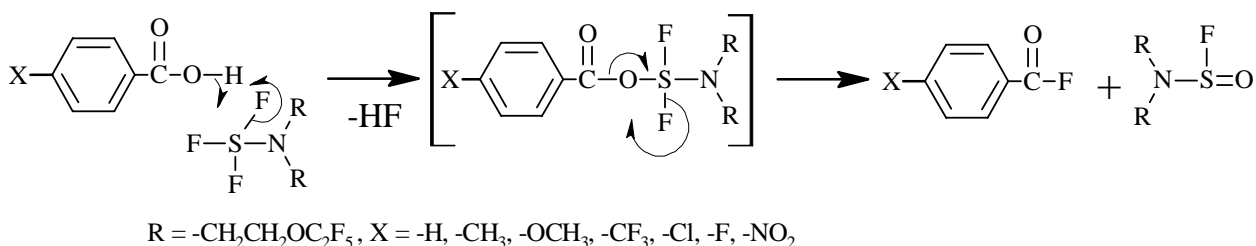
Мета цієї роботи - вивчення фторування ароматичних карбонових кислот амінотрифторсульфуранами - аналогами Deохо-Fluor реагенту, що містять у атома азоту більш електроноакцепторні - пентафторетоксіетильні угруповання.

Такі аналоги Deохо-Fluor реагенту були синтезовані нами з вторинних амінів, що містять пентафторетоксіетильну групу (1a-1c):

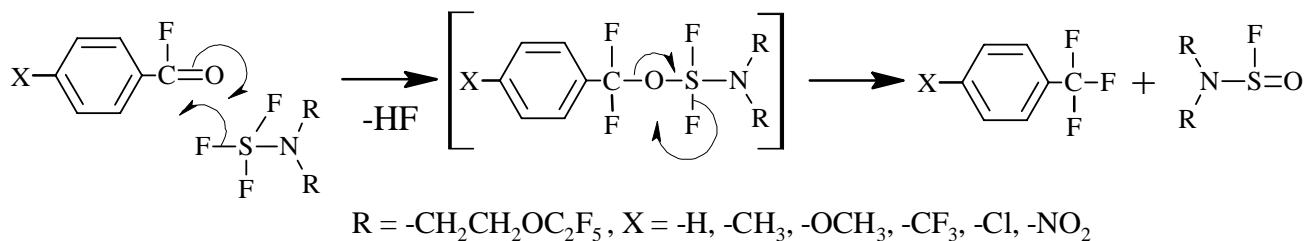


Для отримання сульфуранив (2a-2c) вторинні аміни вводили у взаємодію з чотирифтористою сіркою при -80 °С поступовим додаванням етерного розчину аміну до розчину чотирифтористої сірки в етері в присутності триетиламіну.

Ми вивчили реакції фторування ароматичних карбонових кислот N,N-біс(2-пентафторетоксіетил) амінотрифторсульфураном (2c). При взаємодії амінотрифторсульфурана (2c) з ароматичними карбоновими кислотами в м'яких умовах в розчині хлористого метилену з високими виходами утворюються відповідні фторангідриди:



Отримані фторангідриди бензойної кислоти і її похідних далі вводилися в реакцію фторування з амінотрифторсульфураном (2c) в більш жорстких умовах. При цьому фторангідриди бензолкарбонових кислот з хорошими виходами перетворюються в відповідні трифторметильні похідні:



Таким чином, синтезовані нами амінотрифторсульфурані, що містять перфторалкоксіетильні угруповання, в зв'язку з їх високою термічною стійкістю виявилися хорошими фторуєчими агентами для перетворення карбоксильної групи на трифторметильну.

Список літератури

1. Новые фторирующие реагенты в органическом синтезе / Л. А. Алексеева, В. В. Бардин, Б. В. Куншенко, Л. М. Ягупольский и др. – Новосибирск: Наука, 1987. – 257 с.
2. Messina P. A., Mange K. C., Middleton W. J. // J. Fluor. Chem. -1989. - № 42. - P. 137–143.
3. Lal, Pez, Pesaresi, Prozonc, Cheng J. Org. Chem. - 1999, - № 64, - P. 7048-7054.
4. Куншенко Б. В. Science and Education a New Dimension / Б. В. Куншенко, И. И. Гайдаржи, Б. Б. Куншенко, Л. А. Мотняк // Natura land Technica lSciences. - III(7), Issue: 58. - 2015. - P 53–57.
5. Синтезы фторорганических соединений / Под ред. И. Л. Кнунянца. –М.:Химия. - 1973. – 321 с.