



УКРАЇНА

(19) UA (11) 59324 (13) A  
(51) 7 C07D239/00, C07C21/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДВидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ПОЛІФТОРЗАМІЩЕНИХ АЦЕТИЛЕНОВИХ ЕФІРІВ ЗАГАЛЬНОГО ВИДУ 3-1,1-ДИГІДРО-7-АЛКІЛ ФЕНІЛДЕКАФТОР-6-ЕН-ГЕПТОКСИ-1-ПРОПІН

1

2

(21) 20021210769  
(22) 29 12 2002  
(24) 15 08 2003  
(46) 15 08 2003, Бюл. № 8, 2003 р.  
(72) Вельчинська Олена Василівна  
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМ. О.О. БОГОМОЛЬЦЯ  
(57) Спосіб отримання поліфторзаміщених ацетиленових ефірів загального виду 3-1,1-дигідро-7-

алкіл/фенілдекафтор-6-ен-гептоксид-1-пропін шляхом взаємодії алкілу 3-1,1,7-тригідрододафторгептоксид-1-пропіну з трикратним надлишком метиллітію, бутиллітію та феніллітію в потоці аргону при температурі -40-30°C, повільно підвищуючи її до кімнатної температури, а продукти реакції ідентифікують після охолодження до -2-0°C та очистки шляхом фракційної перегонки у вакуумі

Винахід відноситься до хімії поліфторзаміщених ацетиленових ефірів загального виду 3-(1,1-дигідро-7-алкіл/фенілдекафтор-6-ен-гептоксид)-1-пропін (2-4), які утворюються реакцією металювання поліфторзаміщеного ацетиленового ефіру 3-(1,1,7-тригідрододафторгептоксид)-1-пропіна (1) літіюорганічними реагентами -метиллітієм, бутиллітієм, феніллітієм

$R-CF=CF(CF_2)_4-CH_2-O-CH_2-C\equiv CH$  (2-4)  
 $R=CH_3$  (2),  $C_4H_9$  (3),  $C_6H_5$  (4)

Синтезовані сполуки (2-4) є поліфункціональними та відрізняються від описаних в літературі III наявністю в молекулі поліфторзаміщеного етиленового зв'язку та термінальної ацетиленової групи одночасно

Зв'язок C-F в органічних молекулах найміцніший за всі види зв'язків в органічних молекулах. Для того, щоб провести реакцію заміщення в поліфторзаміщеному радикалі, необхідно підібрати жорсткі умови проведення реакції та використовувати реагенти з високою реакційною здатністю, наприклад, літіюорганічні реагенти

Особливістю структури синтезованих сполук (2-4) є їх поліфункціональність, т.я. в ній присутні декілька функціональних груп та фармакофори, наявність яких сприяє підвищенню реакційної здатності молекул та їх біологічно-активним властивостям

Із літературних джерел відомо, що похідні незаміщених алкінів, які утворюються при дії літіюорганічними реагентами (метиллітії, бутиллітії, феніллітії та ін.), синтезуються при взаємодії

еквімолярних співвідношень реагентів при охолодженні реакційної суміші до -78°C, потім температуру піднімають до -40°C. Реакції проводять в сухому ефірі [1]. Реакції не описано для поліфторованих ацетиленів. Спосіб отримання сполук (2-4) відрізняється порядком проведення, умовами реакції, молярним співвідношенням реагентів

на 1 моль ацетилена використовується 3-х кратний надлишок літіюорганічного реагента,

до молекули ацетилена вводиться лише один замісник,

реакції проводять в току аргону при температурі -40-30°C

В основу винаходу поставлено розробку способу синтезу поліфторзаміщених ацетиленових ефірів загального виду 3-(1,1-дигідро-7-алкіл/фенілдекафтор-6-ен-гептоксид)-1-пропін (2-4) шляхом взаємодії поліфторзаміщеного ацетиленового ефіра 3-(1,1,7-

тригідрододафторгептоксид)-1-пропіна з 3-х кратним надлишком літіюорганічного реагента -метиллітієм, бутиллітієм, феніллітієм в току аргону в температурному інтервалі від -40°C-30°C, з метою отримання оригінального виду сполук з поліфторзаміщеним етиленовим зв'язком і термінальною ацетиленовою групою та іншими функціональними групами в молекулі одночасно

Методики синтезу

3-(1,1-Дигідро-7-метилдекафтор-6-ен-гептоксид)-1-пропін (2). Отримують із 8г (0,0216 моль) алкіна 1 в 50мл ефіру та 125мл свіже виготовленого ефірного розчину метиллітію (0,064 моль)

(13) A  
(11) 59324  
(19) UA

зливають цекантацією, масло, що залишалось, фракціонують у вакуумі. Температура кипіння 4 100-103°C (0,08 мм рт.ст.),  $n_D^{20}$  1,4488, Вихід 33,3%.

[illegible]

Таблиця 1

3-(1,1-Дигідро-7-фенілдекафтор-6-ен-гептокси)-1-пропін (4) Отримують аналогічно алкіну 3 із 6г (0 0162 моля) алкіна 1 в 20мл сухого ТГФ і 80мл розчину феніллітія в ТГФ (0 048 молей феніллітія) в току аргону при -40°C Тримать реакційну суміш при кімнатній температурі 30 хвилин, додають з одночасним охолодженням суміші насичений розчин хлористого амонію, екстрагують ефіром, сушать над сульфатом магнію Після отгонки розчинника залишок кип'ятять з гексаном.

№ сполуки	Знайдено, %		Обчислено, %	
	С	Н	С	Н
2	37 44	2 28	38 16	2 32
	43 52	3 65	43 31	3 63
4	48 2	2 56	47 9	2 46

Таблица 2

### ХАРАКТЕРИСТИКА СПОЛУК 2-4

№ сполуки Бруто-формула	ІЧ-спектр (KBr), см <sup>-1</sup>	Спектр ПМР (ДМСО-d <sub>6</sub> ),
	γ	мд - (δ, Гц)
2 C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> F <sub>100</sub>	1140-1250 (CF), 1620 (C=C), 2840-3000(CH), 3310 (CH≡)	2 127д м (3H, CH <sub>3</sub> ), 2 931т (1H, CH=, 4JH, H <sub>2</sub> 4Гц), 4,024т т (2H, CF <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> , 3JH, F14Гц, 4JH, F1,4Гц), 4 258д (2H, OCH <sub>2</sub> , 4JH, H <sub>2</sub> 4Гц)
3 C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> F <sub>100</sub>	1130-1240 (CF), 1611(C=C), 3310 (CH≡)	Спектр ЯМР 19F (CD <sub>2</sub> C <sub>12</sub> , CFC <sub>13</sub> ) -119 88 (CF, CF <sub>2</sub> CF=, 3JF, F90Гц), -124 16т (2F, CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> , 3JF, F52Гц), -137 38д т, -157 09с, -171 88д (2F, цисF=F, транс F=F, 3JF, F8 32Гц, 3JF, F168Гц)
4 C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> F <sub>100</sub>	650-800 (Ar), 1140-1180 (CF), 1600(C=C), 3310 (CH≡)	2 934т (1H, CH=, 4JH, H <sub>2</sub> 4Гц), 4 047 (2H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , 3JH, F14Гц), 4 257д (2H, C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> JH, H <sub>2</sub> 4Гц), 7 454-7 656м (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )

молекули одночасно чотири функціональні та фармакофорні групи - поліфторзаміщений етиленовий зв'язок, термінальну ацетиленову групу, ефірну групу, алкіл/феніл-радикал і мають потенційну біологічну активність.

## ЛІТЕРАТУРА

1 Henne A L, Nager Maxwell Trifluoropropyne, II  
The triple bond and the acetylenic hydrogen // J Am  
Chem Soc - 1952 - V 74 - P 650-2