



УКРАЇНА

(19) UA (11) 58330 (13) U
(51) МПК (2011.01)
C07D 251/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОКСИМІВ ПЕРФТОРОАЛІФАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ

1

2

(21) u201011182

(22) 20.09.2010

(24) 11.04.2011

(46) 11.04.2011, Бюл.№ 7, 2011 р.

(72) ШЕРМОЛОВИЧ ЮРІЙ ГРИГОРОВИЧ, ШКЕПУ
В'ЧЕСЛАВ ІГОРЕВИЧ, КОЛЕСНИК НАТАЛІЯ ПАВ-
ЛІВНА, ГУЗИР ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ

(73) ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ

(57) Спосіб одержання оксимів перфтороаліфати-
чних альдегідів загальної формули: $R_F-CH=N-OH$ де $R_F = HCF_2, CF_3, HCF_2CF_2, CF_3CF_2CF_2,$ який **відрізняється** тим, що 1,1-дигідропер-
фтороалкіламіни піддають взаємодії з м-
хлоронадбензойною кислотою в хлористому мети-
лені при 0-25 °С з наступним виділенням цільових
продуктів звичайними методами.

Корисна модель відноситься до органічної хі-
мії, а саме до способу отримання оксимів перфто-
роаліфатичних альдегідів загальної формули:

 $R_F-CH=N-OH$ де $R_F = HCF_2, CF_3, HCF_2CF_2, CF_3CF_2CF_2.$

Сполуки даного типу знаходять і можуть знай-
ти застосування як вихідні для синтезу нових агро-
хімічних та фармацевтичних препаратів [1-3]. Дві з
вказаних сполук ($R_F = HCF_2, HCF_2CF_2$) в науковій
літературі та в патентних виданнях не описані.

Оксим трифтороацетальдегіду ($R_F = CF_3$) був
отриманий раніше реакцією напівацеталю три-
фторооцтового альдегіду з гідроксиламіном [1],
термолізом α -трифторометил-N-t-бутилнітрону [4] і
відновленням 2.2,2-трифторонітроетану [2] або
1,2,2,2-тетрафторонітроетану [5] воднем над па-
ладієвим каталізатором. Оксим перфторомасляно-
го альдегіду ($R_F = CF_3CF_2CF_2$) був отриманий реак-
цією гідрата перфторомасляного альдегіду з
гідроксиламіном [6].

Тобто основними вихідними для синтезу вка-
заних оксимів були перфтороальдегіди або поліф-
торовані нітроалкани. Ці сполуки не є промислово
доступними, а їх отримання в лабораторії пов'язане
з використанням небезпечних і дорогих реагентів
(літій алюміній гідрид, фтористий водень, кон-
центрована азотна кислота).

Задачею корисної моделі є спосіб отримання
нових і відомих раніше оксимів перфторованих
альдегідів загальної формули:

 $R_F-CH=N-OH$ де $R_F = HCF_2, CF_3, HCF_2CF_2, CF_3CF_2CF_2,$

без використання наведених вище дорогих та
небезпечних реагентів.

Спосіб отримання оксимів перфтороальдегі-
дів, що заявляється, полягає у тому, що 1,1- дигі-
дрополіфтороалкіламіни піддають взаємодії з м-
хлоропербензойною кислотою в хлористому мети-
лені при 0 - 25 °С. Цільові продукти виділяють з
реакційної суміші стандартними методами. Виходи
становлять 79-86 %. 1,1-
дигідрополіфтороалкіламіни є комерційно доступ-
ними продуктами, що отримуються з використан-
ням пожежо- і вибухобезпечних 1,1-дигідрополі-
фтороалкілхлоридів (бромідів) [7], або естерів п-
толуолсульфоїкислоти і 1,1-дигідроперфтороалка-
нолів [8].

Такий підхід відкриває зручний і безпечний
шлях до сполук, які можуть знайти практичне за-
стосування як реагенти для отримання агрохіміч-
них або фармацевтичних препаратів.

Отриманий результат не є заздалегідь перед-
бачуваним, оскільки, при дії окисника на поліфто-
ровані аміни можна було очікувати отримання
окрім цільових сполук інших продуктів окиснення
амінів, наприклад, 1,1-
дигідрополіфторнітроалканів формули:

 $R_F-CH_2NO_2$ де $R_F = HCF_2, CF_3, HCF_2CF_2, CF_3CF_2CF_2,$

або їх суміші з цільовими продуктами.

Отримання нітросполук окисненням нефторо-
ваних аліфатичних альдегідів описано в літературі
[9, 10]. Однак, дані вимірів спектрів ЯМР ^{19}F реак-
ційних сумішей однозначно підтверджують утво-
рення тільки оксимної структури. Ніяких інших сиг-
налів в спектрах ЯМР ^{19}F реакційних сумішей не
спостерігається, навіть при використанні надлишку
окисника (м-хлоронадбензойної кислоти).

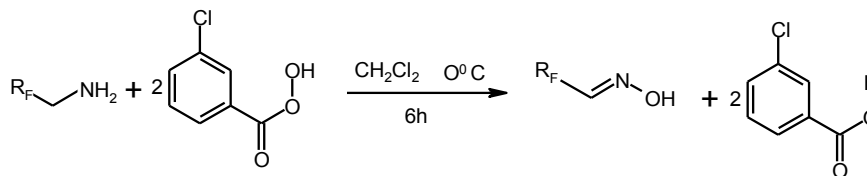
(13) U

(11) 58330

(19) UA

Будова та склад всіх отриманих оксимів доведені даними спектрів ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F і елементно-го аналізу.

Корисна модель ілюструється загальним методом отримання оксимів перфтороаліфатичних



До розчину 4,3 г (25 ммоль) м-хлорнадбензойної кислоти в 50 мл хлористого метилу при 0°C і перемішуванні додають по краплям розчин 12,5 ммоль аміну в 5 мл хлористого метилу. Реакційну суміш перемішують 6 годин при 0°C і 10 годин при кімнатній температурі ($20-25^\circ\text{C}$). Осад м-хлорнадбензойної кислоти відфільтровують, фільтрат витримують 1 годину в вакуумі 0,06 мм рт. ст. при $20-25^\circ\text{C}$. В прийомній колбі, охолодженій рідким азотом, конденсується розчин оксиму в хлористому метилі. Цей розчин промивають водою ($3 \times 5\text{мл}$) і сушать над сульфатом натрію. Розчинник відганяють при атмосферному тиску використовуючи 30 см колонку Вігре при температурі в бані не вище 50°C .

Залишок фракціонують при атмосферному тиску.

Приклад 1.

2,2-дифтороацетальоксим. Т. кип. $95-96^\circ\text{C}$ (760 мм рт. ст.). Вихід 1,0 г (80 %). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 6.13 тд (1H, $^2J_{\text{HF}} = 53.9$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Гц, CHF_2), 7.49 дт (1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Гц, $^3J_{\text{FH}} = 3.2$ Гц, $\text{CH}=\text{N}$), 8.38 с (1H, OH).

Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.ч.: -118.39 д (2F, $^2J_{\text{HF}} = 53.9$ Гц, CHF_2).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.ч.: 111.64 т (HCF_2 , $J_{\text{CF}} = 235.6$ Гц), 144.57 т ($\text{CH}=\text{N}$, $^2J_{\text{CF}} = 31.7$ Гц).

Знайдено, %: C 25.35; H 3.22; N 14.69. Брутто-формула $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{NO}$. M/z^+ 95

Вирахувано, %: C 25.27; H 3.18; N 14.74.

Приклад 2.

Трифтороацетальоксим. Т. кип. $77-79^\circ\text{C}$ (760 мм рт. ст.). Вихід 1.1 г (79 %). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 6.95 кв (1H, $^3J_{\text{FH}} = 2.5$ Гц, $\text{CH}=\text{N}$), 9.50 с (1H, OH).

Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.ч.: -64.00 д (3F, $^3J_{\text{HF}} = 2.5$ Гц, CF_3).

Знайдено, %: C 21.35; H 1.91; N 12.69. Брутто-формула $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{NO}$.

Вирахувано, %: C 21.30; H 1.81; N 12.40 [4].

Приклад 3.

2,2,3,3-Тетрафторпропанальоксим. Т. кип. $97-98^\circ\text{C}$ (760 мм рт. ст.). Вихід 1.5 г (86 %).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 5.96 тт (CH , $^2J_{\text{HF}} = 53.3$ Гц, $^3J_{\text{FH}} = 3.5$ Гц, CHF_2), 8.86 тт (1H, $^3J_{\text{FH}} = 5.9$ Гц, $^4J_{\text{FH}} = 1.2$ Гц, $\text{CH}=\text{N}$), 8.85 с (1H, OH).

Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.ч.: -117.36 с (2F, -137.23 д (2F, $^2J_{\text{HF}} = 53.3$ Гц, CHF_2).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.ч.: 111.79 тт (CF_2 , $J_{\text{CF}} = 246.0$ Гц, $^2J_{\text{CF}} = 28.5$ Гц), 109.57 тт (CHF_2 ,

альдегідів і фізико-хімічними характеристиками всіх синтезованих сполук.

Загальний спосіб отримання оксимів перфтороаліфатичних альдегідів.

$J_{\text{CF}} = 250.5$ Гц, $^2J_{\text{CF}} = 37.5$ Гц), 140.68 т ($\text{CH}=\text{N}$, $^2J_{\text{CF}} = 29$ Гц).

Знайдено, %: C 24.80; H 2.02; N 9.63. Брутто-формула $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_4\text{NO}$. M/z^+ 145

Вирахувано, %: C 24.84; H 2.08; N 9.66.

Приклад 4.

2,2,3,3,4,4,4-Гептафторбутанальоксим. Т. кип. $98-99^\circ\text{C}$ (760 мм рт. ст.). Вихід 2.25 г (85 %).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 7.49 т (1H, $^3J_{\text{FH}} = 7.8$ Гц, $\text{CH}=\text{N}$), 9.74 с (1H, OH).

Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.ч.: -81.52 с (3F, CF_3), -116.40 с (2F, $\text{CF}_2\text{CH}=\text{N}$), -128.65 с (2F, CF_2).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.ч.: 138.39 т ($\text{CH}=\text{N}$, $^2J_{\text{CF}} = 25.7$ Гц).

Знайдено, %: C 22.59; H 0.88; N 9.51. Брутто-формула $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7\text{NO}$. M/z^+ 213

Вирахувано, %: C 22.55; H 0.95; N 9.57.

Джерела інформації:

1. Tanaka R., Suzuki T., Maeno S., Mitsuhashi K. Synthesis and Reactions of 5-Amino-3-trifluoromethylisoxazole and pyrazole-4-carboxylic Acids// J.Heterocycl. Chem. - 1986.- Vol. 23, N 5.- P.1535-1538.

2. Patent 3336498 DE. Process for the preparation of partially hydrogenated derivatives of 2-nitro-1,1,1-trifluoroalkanes/ B.Baasner, H.Ziemann, E.Klauke (07.10.1983)// C. A. 1985.- Vol.103.- P. 214870с.

3. Patent 92517 EP. Oxime ethers, the preparation thereof, compositions containing them and use thereof/ H.Martin, U.Fricker (26.10.1983)// C.A. 1984.-Vol.100.-P68290h.

4. Banks R. E., Haszeldine R. N., Jackson P. E. Perfluoroalkyl Derivatives of Nitrogen. Part XLV. Synthesis and some Reactions of α -Trifluoromethyl-N-t-Butylnitrone // J.Fluor.Chem.-1978.-Vol.12,N2.- P.153-158.

5. Dyatkin B.L., Mochalina E.P., Knunyants I.L. The acidic properties of fluorine-containing alcohols, hydroxylamines and oximes// Tetrahedron.-1965.- Vol.21,N 10.-P.2991-2993.

6. Kissinger L. W., McQuistion W. E., Schwartz M. Reactions of perfluoroalkyldiazomethanes II. Nitrosyl chloride and nitryl chloride //Tetrahedron 19, Supplement 1.- 1963.- P.137-141.

7. Dickey J. B., Towne E. B., Bloom M. S. et al. Fluorinated Aminoantraquinone Dyes// Ind.Eng.Chem.- 1956.- Vol.48, N3.- P.209-213.

8. Cohen W. V. Nucleophilic Substitution in Fluoroalkyl Sulfates? Sulfonates? And Related

Compounds// J.Org.Chem.- 1961.- Vol.26,N10.- P.4021-4026.

9. Hermann W. A., Kuhn F.E. Organorhenium Oxides //Acc.Chem.Res. - 1997.- Vol. 30,N 4.-P.169 - 180.

10. Gilchrist T. L. Oxidation of Nitrogen and Phosphorus in Comprehensive Organic Synthesis, Trost B. M. Ed Pergamon Oxford 1991.- Vol. 7, P. 735, 751.