



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2001123928/04, 19.01.2000

(24) Дата начала действия патента: 19.01.2000

(30) Приоритет: 01.02.1999 EP 99101982.9

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2003

(45) Опубликовано: 10.01.2005 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: А.Ф. ГОНТАРЬ и др. Генерирование и некоторые реакции бис(трифторметилазаниона). Известия Академии наук СССР, Серия Химическая, 10-12, 1975, с. 2279-2282. JOHN A. YOUNG et al. "Fluorocarbon Nitrogen Compounds. VIII. Mono-, Di-, Tri- and Tetra-acyl Derivatives, Oxadiazoles and ω-Bromo Acyl Isocyanates", Journal of the American Chemical Society, vol. 84, n. 11, June 5, 1962, p. 2105-2109. JOHN A. YOUNG et al. "Fluorocarbon Nitrogen Compounds. IV. The Reaction of Metalloc Fluorides with Carbon – Nitrogen Unsaturation in Perfluoro-2-azapropene", Journal of the American Chemical Society, vol. 81, 1959, p. 1587-1589. JOHN A. YOUNG et al. "Fluorocarbon Nitrogen Compounds. I. Perfluorocarbamic Acid Derivatives, Amides and Oxazolidines", Journal of the American Chemical Society, vol. 78, 1956, p. 5637-5639.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 03.09.2001

(86) Заявка РСТ:
EP 00/00372 (19.01.2000)

(87) Публикация РСТ:
WO 00/46180 (10.08.2000)

Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., д.10,
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", И.А.Веселицкой

(72) Автор(ы):

ХИЛАРИУС Фолькер (DE),
БУХХОЛЬЦ Хервиг (DE),
ЗАРТОРИ Петер (DE),
ИГНАТЬЕВ Николай (DE),
КУЧЕРИНА Андрей (UA),
ДАЦЕНКО Сергей (UA)

(73) Патентообладатель(ли):

МЕРК ПАТЕНТ ГМБХ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИМИННОЙ СОЛИ $M^x+[N(CF_3)_2]_x$ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения иминной соли формулы $M^x+[N(CF_3)_2]_x$, являющейся источником анионов $N(CH_3)_2$ для последующего

замещения в органических молекулах галоидной или других групп $N(CH_3)_2$ – группой, отличающийся тем, что фторид металла общей формулы MF_x , где $M=Na, K, Rb, Cs, Ag, Cu, Hg$, а $x=1$ или 2, при условии, что $x=1$, если M обозначает Na, K, Rb, Cs

либо Ag, и что $x=2$, если M представляет собой Си или Hg, подвергают взаимодействию с сульфонамидом общей формулы $R_fSO_2N(CF_3)_2$, где $R_f = F$ или C_nF_{2n+1} ; $n=1-4$, или с сульфондиамидом общей формулы $(CF_3)_2N(SO_2CF_2)_mSO_2N(CF_3)_2$, где $m=0,1$ или с N,N-бис(трифторметил)перфтороацетиламидом общей формулы $R_fCON(CF_3)_2$ в среде полярного органического растворителя с получением соответствующих растворов, содержащих иминную соль общей формулы $M^{x+}[N(CF_3)_2]_x$ и,

соответственно, сульфонилфториды общей формулы R_fSO_2F , и сульфонилдифториды $F(SO_2CF_2)_mSO_2F$ или соль общей формулы $R_fCF_2O^+M^-$. Изобретение также относится к применению иминной соли общей формулы $M^{x+}[N(CF_3)_2]_x$ и [бис(трифторометил)имидо]рубидия, в качестве реагента для замещения галогеновой либо других групп в органических молекулах N(CF₃)₂-группой. 3 н. и 7 з.п. ф-лы.

RU 2 2 4 3 9 6 3 С 2

RU 2 2 4 3 9 6 3 С 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2001123928/04, 19.01.2000**

(24) Effective date for property rights: **19.01.2000**

(30) Priority: **01.02.1999 EP 99101982.9**

(43) Application published: **10.08.2003**

(45) Date of publication: **10.01.2005 Бюл. № 1**

(85) Commencement of national phase: **03.09.2001**

(86) PCT application:
EP 00/00372 (19.01.2000)

(87) PCT publication:
WO 00/46180 (10.08.2000)

Mail address:
**101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., d.10, kv.15,
"EVROMARKPAT", I.A.Veselitskoj**

(72) Inventor(s):

**KhILARIUS Fol'ker (DE),
BUKKhOL'Ts Khervig (DE),
ZARTORI Peter (DE),
IGNAT'EV Nikolaj (DE),
KUCHERINA Andrej (UA),
DATSENKO Sergij (UA)**

(73) Proprietor(s):

MERK PATENT GMBKh (DE)

(54) **METHOD FOR PREPARING $\text{MX}^+[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_X$ IMINO SALT AND ITS APPLYING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of metalloorganic compounds.

SUBSTANCE: invention relates to the improved method for preparing imino salt of the formula $\text{M}^{\text{x}+}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_x$ that is a source of anions $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ and the following replacing halide or other groups in organic molecules with the group $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Method involves interaction of metal fluoride of the general formula MF_x wherein M is Na, K, Rb, Cs, Ag, Cu, Hg; $x = 1$ or 2 under condition that $x = 1$ if M means Na, K, Rb, Cs or Ag, and $x = 2$ if M represents Cu or Hg with sulfonamide of the general formula: $\text{R}_f\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ wherein R_f means F or $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$; $n = 1-4$, or with sulfonamide of the general formula $(\text{CF}_3)_2\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_2)_m\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ wherein $m = 0, 1$ or

with N,N-bis-(trifluoromethyl)perfluoroacylamide of the general formula: $\text{R}_f\text{CON}(\text{CF}_3)_2$ in polar organic solvent medium to obtain the corresponding solutions containing imino salts of the general formula $\text{M}^{\text{x}+}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_x$ and, respectively, sulfonylfluorides of the general formula $\text{R}_f\text{SO}_2\text{F}$, and sulfonyldifluorides of the general formula: $\text{F}(\text{SO}_2\text{CF}_2)_m\text{SO}_2\text{F}$ of salt of the general formula: $\text{R}_f\text{CF}_2\text{O}^-\text{M}^+$. Also, invention relates to applying imino salts of the general formula $\text{M}^{\text{x}+}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_x$ and [bis-(trifluoromethyl)imido]rubidium as a reagent for replacing halogen or other groups in organic molecules with the group $\text{N}(\text{CF}_3)_2$.

EFFECT: improved preparing method.

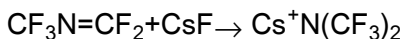
10 cl, 9 ex

Данное изобретение относится к новому способу генерирования анионов $N(CF_3)_2$ и их применению для введения $N(CF_3)_2$ -групп в органические молекулы.

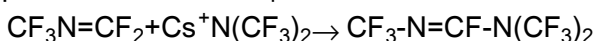
Химия аниона бис(трифторометил)имида, главным образом, основывается на химическом превращении перфторо(2-азапропена), $CF_3N=CF_2$, как исходного материала (H.G.Ang и Y.C.Syn, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, том 16 (1974), стр.1-64; A.Haas, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8-е издание, изд-во Springer Verlag: Берлин-Гейдельберг-Нью-Йорк (1981), Часть 9, стр.125-153; A. Haas, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8-е издание, изд-во Springer Verlag: Берлин-Гейдельберг-Нью-Йорк (1991), дополнительный том 6, стр.196-214). Это соединение можно получить с 78%-ным выходом путем фторирования $CCl_3N=CCl_2$ с избытком NaF в сульфолане при $105^\circ C$ (E.Klauke, H.Holtschmidt, K.Findeisen, *Farbenfabriken Bayer A.-G.*, DE-A1-21 01 107 (1971/72) или с помощью фотолиза $CF_3N-(CF_2CFCl_2)Cl$ (выход: 65-70%) (G.Sarwar, R.L.Kirchmeier и J.M.Shreeve, *Inorg. Chem.* 28 (1989, стр.2187-2189). При комнатной температуре (т. кип.- $33^\circ C$) перфторо(2-азапропен) представляет собой газ, таким образом, для применения этого соединения требуется специальное оборудование.

Крайне химически активная ди[бис(трифторометил)имида]ртуть, $Hg[N(CF_3)_2]_2$, впервые была синтезирована Young и др. (J.A.Young, S.N.Tsoukalas и R.D.Dresdner, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958), стр.3604-3606). Это соединение является хорошим реагентом для введения $N(CF_3)_2$ -групп в органические молекулы (H.G.Ang и Y.C.Syn, *Advances in Inorg. Chem. and Radiochemistry*, том 16 (1974), стр.1-64; A. Haas, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8-е издание, изд-во Springer Verlag: Берлин-Гейдельберг-Нью-Йорк (1981), Часть 9, стр.45-46), но, наряду с этим, это вещество, крайне чувствительное к влаге, нельзя назвать достаточно стабильным. Синтез $Hg[N(CF_3)_2]_2$ - это сложный и отнимающий много времени процесс, который требует специального оборудования и дорогостоящих исходных материалов.

Другим возможным кандидатом на участие в синтезе бис(трифторометил)аминосоединений является бис(трифторометил)имид цезия, $Cs^+ - N(CF_3)_2$. Для получения этой соли достаточно барботировать перфторо(2-азапропен) в суспензию фторида цезия в безводном ацетонитриле (А.Ф.Гонтарь, Е.Г.Быковская и И.Л.Кнуньянц, *Бюл. Акад. Наук СССР, Отд. Хим. Наук* (1975 г.), стр.2279-2282).



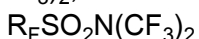
Недостаток этого метода заключается в образовании димерного продукта, имеющем место в результате реакции исходного материала, перфторо(2-азапропена) с уже образованной солью цезия:



Эта реакция представляется по сути неизбежной, ведя к образованию сложной смеси продуктов.

Таким образом, возникает потребность в новом способе генерирования анионов $N(CF_3)_2$ и их применении для введения $N(CF_3)_2$ -групп в органические молекулы. В частности, необходимо разработать такой новый способ, который бы не требовал применения специального оборудования защиты, был бы простым в осуществлении и в то же время позволял бы избежать образования нежелательных побочных продуктов.

Эту проблему можно решить, если прибегнуть к новому способу генерирования анионов $N(CF_3)_2$, отличающемуся тем, что сульфонамид общей формулы



где R_F обозначает F или C_nF_{2n+1} , и n представляет собой число от 1 до 4, вводят в реакцию с фторидом металла общей формулы



где M обозначает Na, K, Rb, Cs, Ag, Cu или Hg при условии, что x равна 1 либо 2, если M представляет собой Na, K, Rb, Cs или Ag, и x=2, если M обозначает Cu либо Hg, с образованием иминной соли общей формулы

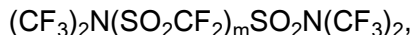


и соответствующего сульфонилафторида общей формулы

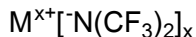


или

5 тем, что сульфондиамид формулы



где m равна 0 или 1, вводят в реакцию с вышеупомянутым фторидом металла, в результате которой образуется иминокислота



10 и соответствующий сульфонилафторид

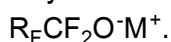


или

тем, что N,N-бис(трифторометил)перфтороациламид общей формулы



15 вводят в реакцию с упомянутым фторидом металла, в результате которой образуются вышеуказанная иминная соль и соль общей формулы

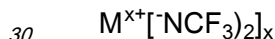


Способ по данному изобретению осуществляется в органическом растворителе из группы ацетонитрила, этиленгликольдиметилового эфира и ДМФ или их смесей. Предпочтительно он имеет место в безводном ацетонитриле. По настоящему изобретению реакцию можно проводить при температуре 15-100° С. Обычно, положительных результатов достигают при комнатной температуре.

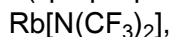
20 Приемлемые фториды металлов - это фториды Na, K, Rb, Cs, Ag, Cu или Hg, при этом наиболее предпочтительным является фторид рубидия.

Сульфонилафториды, образованные в качестве побочных продуктов в ходе реакции, в предпочтительном варианте собирают и вновь переводят в исходный материал, после чего их можно повторно использовать в способе по данному изобретению.

Иминные соли общей формулы



где M и x имеют приведенные выше значения, можно использовать в качестве реагентов для замещения галогеновой или других групп в органических молекулах. В частности, [бис(трифторометил)имино]рубидий,

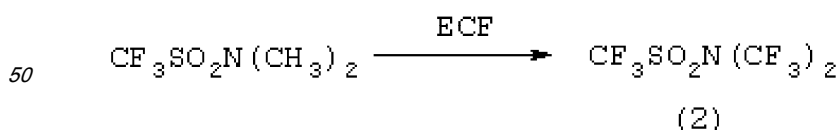
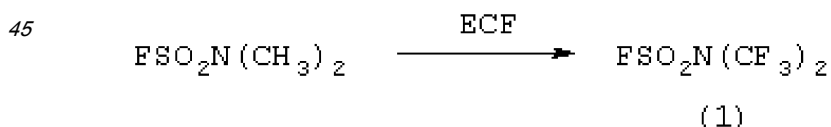


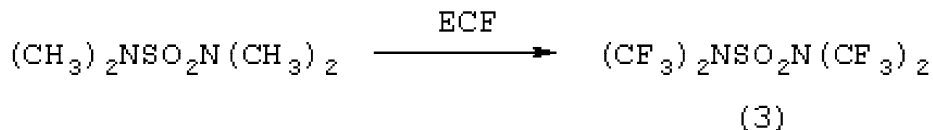
35 можно использовать в качестве реагента для замещения галогеновой или других групп в органических молекулах N(CF₃)₂-группой.

Недавно был разработан метод синтеза новых N,N-бис(трифторометил)перфтороалкансульфонамидов и - диамидов (N.Ignat'ev, S.Datsenko, L.Yagupolskii, A.Dimitrov, W.Radek и St.Rudiger, J.Fluorine Chemistry (1995), 74, стр.181-186; P.Sartori, N.Ignat'ev и S.Datsenko, J.Fluorine Chemistry (1995), 75, стр.157-161; P.Sartori, N.Ignat'ev и S.Datsenko, J.Fluorine Chemistry (1995), 75, стр.115-121).

Эти соединения можно получить по одностадийной методике, основывающейся на использовании простых исходных материалов, например:

Реакция (1):

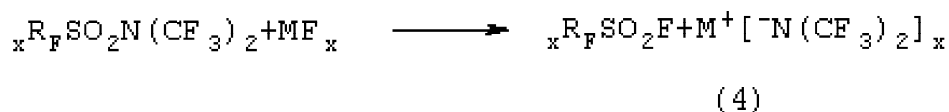




5 Было установлено, что сульфонамиды (1), (2) и (3) представляют собой стабильные бесцветные жидкости, которые можно в течение долгого времени хранить при комнатной температуре (т. кип.30-31° С; т. кип.56-57° С и 85-86° С, соответственно). Обработка этих соединений не требует ни специальных мер предосторожности, ни специального оборудования. Перфторированные сульфонамиды, подобные (1), (2) и (3), не только не
10 поглощают влаги, но даже не смешиваются с водой, при этом характеризуясь довольно хорошей растворимостью в органических растворителях, таких, как ацетонитрил, этиленгликольдиметиловый эфир, ДМФ и т.д., благодаря чему эти соединения можно с успехом применять в процессах органического синтеза.

Исходя из результатов экспериментов, сегодня нам известно, что перфторированные сульфонамиды (1), (2) и (3) реагируют с фторидами металлов, образуя соответствующие сульфонилфториды и иминные соли (4) по следующей схеме реакции:

Реакция (II):



где

$\text{R}_F = \text{F}$ или $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$

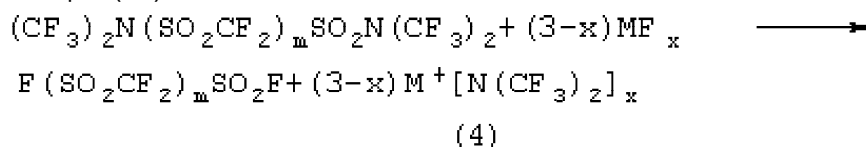
$n=1-4$

$\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Hg}$ и

25 $x=1$ либо 2, при условии, что $x=1$, если M обозначает $\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ или Ag , и что $x=2$, если M представляет собой Cu либо Hg .

В частности, нами было обнаружено, что $(\text{CF}_3)_2\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_2)_m\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ может вступать в реакцию с фторидом металла, предпочтительно фторидом щелочного металла, по следующей схеме реакции:

30 Реакция (IIa):



35 где $m=0-1$.

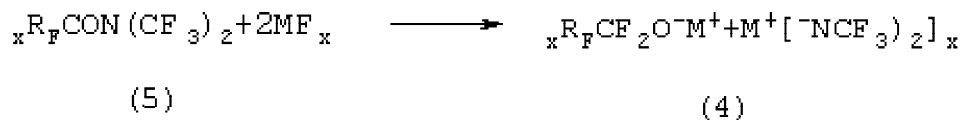
Фторид рубидия является наиболее подходящим реагентом для полного превращения сульфонамидов типа (1)-(3) в имидную соль (4).

40 Реакцию можно проводить при температуре 15-100° С, предпочтительно при комнатной температуре, в подходящем безводном органическом растворителе. Растворитель можно выбрать из группы ацетонитрила, этиленгликольдиметилового эфира и ДМФ. Пригодными для этой цели являются и другие полярные растворители.

Наиболее приемлемый растворитель - это безводный ацетонитрил, в котором на реакцию уходит несколько минут, и в результате нее образуется бис(трифторометил)имид рубидия. Это соль, которая способна долгое время сохранять стабильность в растворе при
45 комнатной температуре и может использоваться в последующем синтезе без выделения.

Кроме того, мы установили, что N,N-бис(трифторометил)перфтороациламиды типа (5) также являются подходящими исходными материалами для генерирования имидных солей (4). Эти соединения (5) реагируют с фторидами металлов по следующему общему
50 уравнению:

Реакция (III):



$R_F = F$ или C_nF_{2n+1} ;
 $n = 1-4$

$M = Na, K, Rb, Cs, Ag, Cu, Hg$ и

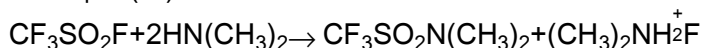
$x = 1$ либо 2 , при условии, что x равна 1 , если M обозначает Na, K, Rb, Cs или Ag , и что $x = 2$, если M представляет собой Cu либо Hg .

Соединения типа (5) можно получить методом электрохимического фторирования соответствующих N,N -диметилперфтороациламидов, как это описано у: J.A.Young, T.C.Simons и F.W.Hoffmann, J.Am.Chem. Soc. (1956), 78, стр.5637-5639.

Перфторированные сульфонилфториды, образуемые в качестве побочных продуктов по реакции (II), при комнатной температуре представляют собой газ или очень летучие жидкости. При комнатной температуре некоторые количества сульфонилфторидов остаются в растворе ацетонитрила. При этом с введением $N(CF_3)_2$ -групп в органические и неорганические молекулы с использованием имидных солей (4) не возникает никаких проблем.

Сульфонилфториды, образующиеся в результате проведения реакции (II), в предпочтительном варианте собирают из газовой фазы, после чего они могут вновь использоваться для последующего превращения в исходные материалы, участвующие в получении сульфонамидов типов (1)-(3) методом электрохимического фторирования в безводном фтороводороде (реакция Саймонса). Эта реакция, например, соответствует следующему уравнению:

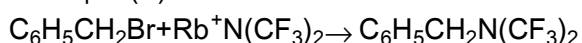
Реакция (IV):



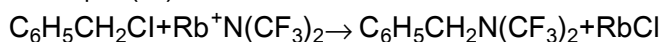
В комбинации с последующим электрохимическим фторированием (Реакция I) этот метод позволяет перевести $N(CH_3)_2$ -группы в $N(CF_3)_2$ -группы и имидные соли (4). Таким образом, Реакция IV основана на использовании дешевого материала, который можно приобрести в торговой сети: диметиламина.

Подводя итоги, имидная соль (4) представляет собой подходящий реагент для введения $N(CF_3)_2$ -групп в органические молекулы. Например, таковые соли щелочных металлов, предпочтительно соль рубидия, в мягких условиях реагируют с бромистым или хлористым бензилом и этилбромоацетатом, образуя замещенные продукты, несущие $N(CF_3)_2$ -группу (см. Реакцию (V)). В общем, эти соли представляются приемлемыми реагентами для замещения галогеновой или других групп в органических молекулах:

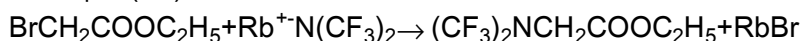
Реакция (V):



Реакция (VI):



Реакция (VII):



Эти реакции приводятся с тем, чтобы продемонстрировать полезность бис(трифторометил)имидных солей (4) с точки зрения синтеза, которой можно легко воспользоваться, применяя перфторированные сульфонамиды типов (1)-(3), ациламиды типа (5) и фториды металлов.

Пример 1

Получение бис(трифторометил)имидных солей рубидия и калия из $CF_3SO_2N(CF_3)_2$

К $2,185$ г (21 ммоль) RbF в 10 см³ безводного CH_3CN , помещенным в стеклянную колбу с конденсатором, по каплям добавляли $6,127$ г (21 ммоль) $CF_3SO_2N(CF_3)_2$. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до полного растворения RbF (в течение нескольких минут). Полученную смесь исследовали методом спектроскопии ЯМР в

спектре ^{19}F . Сигнал, полученный при $-37,5$ промилля (s), принадлежит соли $\text{Rb}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$. Это было подтверждено добавлением к реакционной смеси идентичного образца соли $\text{Rb}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$, полученного по известной методике [6] из RbF и перфторо(2-азапропена) в растворе ацетонитрила.

5 Подобная методика использовалась и для получения соли $\text{Rb}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$ с RbF и $\text{FSO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ в качестве исходных материалов.

Раствор соли $\text{Rb}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$, полученный вышеописанным способом, долгое время остается стабильным при комнатной температуре в закрытой колбе и может использоваться в последующих химических реакциях без дополнительной очистки (см. 10 примеры 8, 9).

Бис(трифторометил)имидные соли натрия, калия и цезия можно получить по аналогичной методике, применяя в качестве исходных материалов NaF , KF и CsF , соответственно, и $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ или $\text{FSO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$, например:

15 $2,85$ г (10 ммоль) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ добавляли к $0,58$ г KF , суспендированным в 5 см³ безводного ацетонитрила, после чего реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа. Раствор исследовали методом спектроскопии ЯМР в спектре ^{19}F .

Сигнал, полученный при $-39,7$ промилля (s), принадлежит соли $\text{K}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$.

20 Опубликованное значение для солей $\text{Cs}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$ и $\text{K}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$ составляет $-34,2$ промилля (широкий синглет) относительно CF_3COOH (внешний стандарт) (А.Ф.Гонтарь, Е.Г.Быковская и Ю.Л.Кнуньянц, Бюл. Акад. Наук СССР, Отд. Хим. Наук (1975 г.), стр.2279-2282).

Пример 2

25 Получение бис(трифторометил)имидной соли рубидия из $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$

К $0,041$ г ($0,39$ ммоль) RbF в 1 см³ безводного CH_3CN , помещенным в стеклянную колбу, добавляли $0,170$ г ($0,39$ ммоль) $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$. Реакционную смесь перемешивали при 30 комнатной температуре до полного растворения RbF (в течение нескольких минут).

Полученную смесь исследовали методом спектроскопии ЯМР в спектре ^{19}F . Сигнал, полученный при $-37,8$ промилля (s), принадлежит соли $\text{Rb}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$.

Пример 3

Получение бис(трифторометил)имидной соли рубидия из $(\text{CF}_3)\text{NSO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$

35 К $0,064$ г ($0,61$ ммоль) RbF в $1,5$ см³ безводного CH_3CN , помещенным в стеклянную колбу, добавляли $0,120$ г ($0,32$ ммоль) $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до полного растворения RbF . Полученную смесь исследовали методом спектроскопии ЯМР в спектре ^{19}F . Сигнал, полученный при $-37,2$ промилля (s), 40 принадлежит соли $\text{Rb}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$.

Аналогичная методика может применяться для получения бис(трифторометил)имидных солей натрия, калия и цезия.

Пример 4

Получение бис(трифторометил)имидной соли рубидия из $\text{C}_3\text{F}_7\text{CON}(\text{CF}_3)_2$

45 К $0,092$ г ($0,88$ ммоль) RbF , суспендированным в $1,5$ см³ безводного CH_3CN в стеклянной колбе, добавляли $0,160$ г ($0,45$ ммоль) $\text{C}_3\text{F}_7\text{CON}(\text{CF}_3)_2$. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до полного растворения RbF (в течение приблизительно 10 мин). Полученную смесь исследовали методом спектроскопии ЯМР в спектре ^{19}F . Сигнал при $-37,2$ промилля (s) принадлежит соли $\text{Rb}^+\text{N}(\text{CF}_3)_2$, а сигналы, полученные при $-29,0$ промиллях, $-80,8$ промилля, $-122,3$ промилля и $-125,9$ промилля, говорят о присутствии в 50 реакционной смеси аниона $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}^-$.

После добавления к реакционной смеси $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ и нагревания при 80°C в течение одного часа с помощью спектроскопии ЯМР в спектре ^{19}F и газовой хроматографии было зафиксировано образование замещенного продукта, $(\text{CF}_3)_2\text{NCH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$. Разбавив

реакционную смесь водой, в чистом виде выделяли $(CF_3)_2NCH_2COOC_2H_5$ (см. пример 8).

Пример 5

Получение бис(трифторометил)имидной соли серебра из $CF_3SO_2N(CF_3)_2$

5 К 0,080 г (0,63 ммоль) AgF в 1 см³ безводного CH_3CN , помещенным в стеклянную колбу с конденсатором, добавляли 0,180 г (0,63 ммоль) $CF_3SO_2N(CF_3)_2$. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение двух часов. Полученную смесь исследовали методом спектроскопии ЯМР в спектре ¹⁹F. Сигнал, полученный при -47,0 промилях (s), принадлежит соли $Ag^+N(CF_3)_2$. После добавления к реакционной смеси $C_6H_5CH_2Br$ и нагревания при 80° С в течение 10 минут с помощью спектроскопии ЯМР в спектре ¹⁹F и газовой хроматографии было зафиксировано образование замещенного продукта $C_6H_5CH_2N(CF_3)_2$. Разбавив реакционную смесь водой, в чистом виде выделяли $C_6H_5CH_2N(CF_3)_2$ (см. пример 9).

Пример 6

15 Получение бис(трифторометил)имидной соли ртути из $CF_3SO_2N(CF_3)_2$ Смесь из 0,17 г (0,54 ммоль) HgF_2 , 0,32 г (1,1 ммоль) $CF_3SO_2N(CF_3)_2$ и 2 см³ безводного CH_3CN нагревали в течение 10 часов при 85° С в цилиндре из пластика на основе сополимера политетрафторэтилена и гексафторпропилена, помещенном в автоклав из нержавеющей стали.

20 После охлаждения прозрачную жидкость отделяли от осадка и исследовали методом спектроскопии ЯМР в спектре ¹⁹F. Сигнал, полученный при -46,3 промиля (s), принадлежит соли $Hg[N(CF_3)_2]_2$. Опубликованное значение для $Hg[N(CF_3)_2]_2$ составляет -48,7 промиля (широкий синглет) (R.C.Dobbie и H.J.Emeleus, J.Chem. Soc. (1996) (1), стр.367-370).

Пример 7

25 Получение бис(трифторометил)имидной соли меди из $CF_3SO_2N(CF_3)_2$. Смесь из 0,11 г (1,1 ммоль) CuF_2 , 0,98 г (3,4 ммоль) $CF_3SO_2N(CF_3)_2$ и 1,5 см³ безводного CH_3CN нагревали в течение 10 часов при 80° С в цилиндре из пластика на основе сополимера политетрафторэтилена и гексафторпропилена, помещенном в автоклав из нержавеющей стали. После охлаждения прозрачную жидкость отделяли от осадка и нагревали до 80° С в аргоновом потоке с целью полного удаления летучих продуктов. Осадок исследовали методом спектроскопии ЯМР в спектре ¹⁹F. Сигнал, полученный при -55,8 промиля (широкий синглет), принадлежит соли $Cu[N(CF_3)_2]_2$. После добавления к этому раствору в CH_3CN соли $Rb^+N(CF_3)_2$ в спектре ¹⁹F ЯМР был получен всего один средний сигнал при 30 -38,0 промилях (широкий синглет), принадлежащий аниону $N(CF_3)_2^-$.

35 Применение бис(трифторометил)имидных солей для введения $N(CF_3)_2$ -группы в органические соединения.

Пример 8

Реакция бис(трифторометил)имидной соли рубидия с этилбромоацетатом

40 К раствору соли $Rb^+N(CF_3)_2$, полученному из 2,185 г RbF и 6,127 г $CF_3SO_2N(CF_3)_2$ в безводном ацетонитриле (см. пример 1), добавляли 3,13 г (18,7 ммоль) $BrCH_2COOC_2H_5$. Смесь кипятили в течение одного часа, после чего разбавили водой. Водонерастворимый жидкий материал собирали, промывали водой и сушили $MgSO_4$. В результате дистилляции получали 2,73 г чистой $(CF_3)_2NCH_2COOC_2H_5$.

45 Выход: 61%,

Т. кип. 127,128° С [6].

Спектр ¹⁹F ЯМР: $\delta(CF_3)=57,0$ промилей (s) [6].

Спектр ¹H ЯМР: $\delta(CH_2)=4,3$ промиля (s).

50 Пример 9

Реакция бис(трифторометил)имидной кислоты рубидия с бромистым бензилом

К раствору соли $Rb^+N(CF_3)_2$ (см. пример 1), полученному из 0,882 г (8,44 ммоль) RbF и 2,5 г (8,77 ммоль) $CF_3SO_2N(CF_3)_2$ в 7 см³ безводного ацетонитрила, добавляли 1,27 г (7,4

ммоля) $C_6H_5CH_2Br$. Смесь кипятили в течение одного часа, после чего разбавили водой. Водонерастворимый жидкий материал экстрагировали диэтиловым эфиром ($3 \times 5 \text{ см}^3$), промывали водой и сушили $MgSO_4$. В результате дистилляции получали 1,35 г чистой $C_6H_5CH_2N(CF_3)_2$.

5 Выход 75%,

Т. кип. 151-152° С.

Спектр ^{19}F ЯМР: $\delta (CF_3)=56,8$ промиля (t), $J_{H,F}=1,5$ Гц.

Спектр 1H ЯМР: $\delta (CH_2)=4,5$ промиля (q).

10 Реакцию соли $Rb^+N(CF_3)_2$ с хлористым бензилом проводили аналогично вышеописанному способу за тем исключением, что реакционную смесь кипятили в течение 10 часов.

Формула изобретения

15 1. Способ получения иминной соли формулы $M^{x+}[N(CF_3)_2]_x$, являющейся источником анионов $N(CH_3)_2$ для последующего замещения в органических молекулах галоидной или других групп $N(CH_3)_2$ группой, отличающийся тем, что фторид металла общей формулы

MF_x ,

где $M = Na, K, Rb, Cs, Ag, Cu, Hg$, а $x = 1$ или 2 при условии, что $x=1$, если M обозначает

20 Na, K, Rb, Cs либо Ag , и что $x=2$, если M представляет собой Cu или Hg ,

подвергают взаимодействию с сульфонамидом общей формулы

$R_fSO_2N(CF_3)_2$,

где $R_f = F$ или C_nF_{2n+1} ;

$n=1-4$,

25 или с сульфондиамидом общей формулы

$(CF_3)_2N(SO_2CF_2)_mSO_2N(CF_3)_2$,

где $m=0,1$

или с N,N -бис(трифторметил)перфтороациламидом общей формулы

$R_fCON(CF_3)_2$,

30 в среде полярного органического растворителя с получением соответствующих растворов, содержащих иминную соль общей формулы

$M^{x+}[N(CF_3)_2]_x$

и, соответственно, сульфонилфториды общей формулы

R_fSO_2F ,

35 и сульфонилдифториды

$F(SO_2CF_2)_mSO_2F$

или соль общей формулы

$R_fCF_2O^-M^+$.

40 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что реакция проходит в органическом растворителе из группы ацетонитрила, этиленгликольдиметилового эфира и ДМФ или их смесей.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что реакция проходит в ацетонитриле.

4. Способ по пп.1-3, отличающийся тем, что реакция проходит в безводном органическом растворителе.

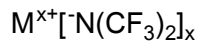
45 5. Способ по пп.1-4, отличающийся тем, что реакция осуществляется при температуре 15-100°С.

6. Способ по пп.1-4, отличающийся тем, что реакция осуществляется при комнатной температуре.

7. Способ по пп.1-6, отличающийся тем, что фторид металла представляет собой фторид рубидия.

50 8. Способ по пп.1-7, отличающийся тем, что сульфонилфториды, образующиеся в качестве побочных продуктов, собирают и вновь переводят в исходные материалы, повторно используя их при осуществлении способа по пп.1-7.

9. Применение иминной соли общей формулы



где M=Na, Rb, Ag, Cu и

x=1 или 2 при условии, что x=1, если M обозначает Na, Rb, Ag, и что x=2, если M представляет собой Cu,

5 в качестве реагента для замещения галогеновой либо других групп в органических молекулах N(CF₃)₂-группой.

10. Применение [бис(трифторометил)имида]рубидия Rb[N(CF₃)₂] в качестве реагента для замещения галогеновой или других групп в органических молекулах N(CF₃)₂-группой.

10

15

20

25

30

35

40

45

50