

97—98 °С. ИК спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 1704 (C=O), 1596 (N—C=CCl—C=O), 3300 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д.): 0.98 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.29 Гц), 1.41 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.66 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.75 д. д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J_1$  7.08,  $J_2$  1.04 Гц), 3.38 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.52 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.75 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.04—5.15 м (2H,  $\text{CH}_2$ =), 5.73—5.95 м (1H,  $\text{CH}=\text{}$  и 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta_{\text{C}}$ , м. д.): 187.49 с (C=O), 159.76 с ( $\text{C}^3$ ), 132.44 д (CH=), 118.75 т ( $\text{CH}_2$ =), 101.90 с ( $\text{C}^4$ ), 98.01 с ( $\text{C}^2$ ), 74.77 с ( $\text{C}^5$ ), 52.26 к ( $\text{OCH}_3$ ), 51.93 к ( $\text{OCH}_3$ ), 43.65 т ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 41.97 т ( $\text{CH}_2$ ), 32.91 т ( $\text{CH}_2$ ), 19.74 т ( $\text{CH}_2$ ), 13.70 к ( $\text{CH}_3$ ). Масс-спектр ( $m/z$ ): 321  $[M]^+$ , 286  $[M-\text{Cl}]^+$ , 306  $[M-\text{CH}_3]^+$ , 290  $[M-\text{OCH}_3]^+$ , 278  $[M-\text{C}_2\text{H}_7]^+$ . Найдено %: С 52.74; Н 6.60; Cl 21.80; N 3.98.  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{NO}_3$ . Вычислено %: С 52.17; Н 6.52; Cl 22.05; N 4.35.

ИК спектры записаны на приборе Specord M-80 в тонком слое и вазелиновом масле. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  сняты на спектрометре Bruker AM-300 с рабочей частотой 300 и 75 МГц соответственно, внутренний стандарт — ТМС, растворитель —  $\text{CDCl}_3$ . Масс-спектры измерены на приборе МХ-1303, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Разделение продуктов реакции проводили методом колоночной хроматографии на  $\text{SiO}_2$ , элюент — гексан—этилацетат, контроль — ТСХ, проявитель — иод и УФ свет.

#### Список литературы

- [1] Исмаилов С. А. // ЖОрХ. 1989. Т. 25. Вып. 10. С. 2238—2240; Исмаилов С. А. Деп. ВИНТИ. № 7856-В 88 // РЖХИМ. 1989. 5йК 48.

Институт химии Башкирского научного центра  
Уральского отделения Академии наук СССР  
Уфа

Поступило 25 I 1991

УДК 547.418+547.475

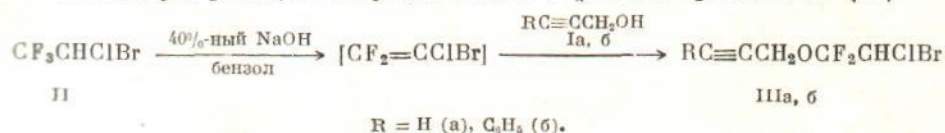
© Журнал органической химии.  
1991. Т. 27. Вып. 10

### 2-БРОМ-1,1-ДИФТОР-2-ХЛОРЕТИЛИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

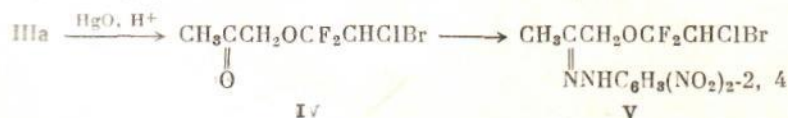
О. А. Радченко, Е. В. Прошакова, А. Я. Ильченко

Взаимодействие алифатических спиртов и фенолов с фторотаном описано как метод получения 1-алкокси(арилокси)-2-бром-1,1-дифтор-2-хлорэтанов [1].

С целью синтеза пропаргиловых эфиров с фармакофорной группой  $\text{OCF}_2\text{CHClBr}$  нами разработан препаративный метод их получения из таких доступных соединений, как пропаргиловый спирт (Ia) и фторотан (II). В аналогичную реакцию вступает также 3-фенил-2-пропин-1-ол (Iб).



Алкин (IIIa) гидратируется в кислой среде в присутствии солей ртути [2] с образованием кетона (IV), который легко образует 2,4-динитрофенилгидразон (V).



Состав и строение соединений (III—V) подтверждены данным анализа, ЯМР и ИК спектров.

3-(2-Бром-1,1-дифтор-2-хлорэтоксипин) (IIIa). К суспензии 93 г бензилтриметиламмонийхлорид бензола и 120 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия при перемешивании прибавляли по каплям раствор 28 г пропанола и 120 г фторотана. Реакционную смесь перемешивали 2 ч и 10 ч при 80 °С, вылили на лед, подкислили 2 н.  $H_2SO_4$  до pH 3, нижеслой экстрагировали эфиром ( $5 \times 100$ ), тщательно промыв, сушили  $MgSO_4$ . Растворитель отгоняли, остаток перегоняли. Выход 50.6 г (43.4%), т. кип. 66–67 °С (15 мм рт. ст.), ИК спектр ( $cm^{-1}$ ): 2145 ( $C \equiv C$ ), 2965, 3018 (CH), 3315 ( $\equiv CH$ ). Сп. (δ, м. д.): 2.59 т (1H,  $\equiv CH$ ,  $^4J_{H,H}$  2.4 Гц), 4.57 д (2H,  $CH_2$ ,  $^4J_H$  5.75 т (1H,  $CF_2CH$ ,  $^3J_{H,F}$  5.4 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $CD_2Cl_2$ ,  $CFCl_3$ ,  $-\delta_F$ , м. д.): –82.60 д (2F,  $CF_2$ ,  $^3J_{H,F}$  5.2 Гц). Найдено %: C 25.50; H 1.60.  $C_5H_5$  Вычислено %: C 25.73; H 1.73.

3-(2-Бром-1,1-дифтор-2-хлорэтоксипинил-1-пропин) (IIIб) получен аналогично. К смеси 2.8 триметиламмонийхлорида в 20 мл бензола и 10 мл 40%-ного гидроксида натрия прибавляли по каплям смесь 2 г фенилпропанола и 10 г фторотана, нагревали 15 ч при 80 °С. Получили 3.4 г, т. кип. 119–120 °С (0.06 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5392. ИК спектр ( $cm^{-1}$ ): 2890–3110 (CH). Спектр ПМР (δ, м. д.): 4.77 с (2H, C, (1H, CH,  $^3J_{H,F}$  5.6 Гц), 7.28–7.4 м (5H,  $C_6H_5$ ). ЯМР  $^{19}F$  ( $CD_2Cl_2$ ,  $CFCl_3$ ,  $-\delta_F$ , м. д.): –82.47 д (2F,  $CF_2$ ,  $^3J_{H,F}$  5.9 Гц). Найдено %: C 42.5.  $C_{11}H_8BrClF_2O$ . Вычислено %: C 42.66; H 2.6.

1-(2-Бром-1,1-дифтор-2-хлорэтоксипанон) (IV). Получали по методу [2] из 15 г алкина (IIIa) и 1 в 2 мл конц.  $H_2SO_4$  и 50 мл воды нагреванием в течение 3 ч при 80 °С. Выход 9.5 г (58.8%), т. кип. 90–91 °С (15 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4442. ИК спектр ( $cm^{-1}$ ): 1720, 1750 ( $C=O$ ), 2950, 3015 (CH). Спектр ПМР (δ, м. д.): 4.42 с (2H,  $CH_2$ ), 5.85 т (1H, CH,  $^3J_{H,F}$  5.2 Гц). Сп.  $^{19}F$  ( $CD_2Cl_2$ ,  $CFCl_3$ ,  $-\delta_F$ , м. д.): –82.08 д (2F,  $CF_2$ ,  $^4J_{H,F}$  5.2 Гц). Е. С 23.79; H 2.54.  $C_5H_6BrClF_2O_2$ . Вычислено %: C 23.88; H 2.44.

2,4-Динитрофенилгидразон (V): т. пл. 1 (из гексана). Спектр ПМР (δ, м. д.): 2.11 с (3H,  $CH_3$ ), 4.75 с (3H,  $CH_3$ ), 4.42 с (2H,  $CH_2$ ), 5.85 т (1H, CH,  $^3J_{H,F}$  5.2 Гц). ЯМР  $^{19}F$  ( $CD_2Cl_2$ ,  $CFCl_3$ ,  $-\delta_F$ , м. д.): –81.69 к. д (2F,  $CF_2$ ,  $^4J_{F,F}$  136.8,  $^4J_{H,F}$  5.2 Гц). Найдено %: C 30.28; H 2.22; N 12.98.  $C_{11}H_{10}BrClF_2N_4O_5$ . Вычислено %: C 30.61; H 2.34; N 12.98.

Спектры ПМР сняты на приборе Gemini-200 (199.95 МГц) ЯМР  $^{19}F$  записаны на приборе Bruker WP-200 (188.28 МГц). И сняты на спектрофотометре UR-20.

#### Список литературы

- [1] Герус И. И., Кольчева М. Т., Ягупольский Ю. Л., Кухарь В. П. // *ЖОрХ*. Т. 25. Вып. 9. С. 2020–2021.
- [2] Караев С. Ф., Джафаров Д. С., Аскеров М. Э. // *ЖОрХ*. 1980. Т. 25. С. 928–933.

Институт органической химии  
Киев

Поступил