

REDUCTION OF N-BIS(2-FLUOROETHYL)-3,4-METHYLENEDIOXY-BENZAMIDE BY REDUCTIVE SYSTEM $\text{LiAlH}_4 - \text{AlCl}_3$

Zakharov V.V.*, Allayarov S.R., Chernysheva T.E., Zakharov D.V.

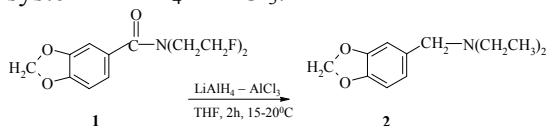
Institute of Problems of Chemical Physics of The Russian Academy of Science,
Chernogolovka, The Moscow Region, 142432, Russia

Introduction

It is known the fluoroalkanes are extremely steady against restoration [1]. Under the fluoroalkanes restoration process the replacement of fluorine atoms with the hydrogen atoms it is required very harsh conditions and it is observed the low yield of products [2].

Results and discussion

In the present work was investigated the process of the reduction of N-bis(2-fluoroethyl)-3,4-methylenedioxybenzamide (**1**) by reductive system $\text{LiAlH}_4 - \text{AlCl}_3$:



The solution of **1** (7.9 g, 0.04 mole) in 100 ml of THF was slowly added (during 50 min) into the reductive system which contained of LiAlH_4 (1.75 g, 0.046 mole) and AlCl_3 (5.3 g, 0.04 mole) in 160 ml THF. The reactive system was cooled by a water bath with the ice. Further the reactive mixture was hashed during 2 hour. Then the reactive mixture was quenched by adding THF- H_2O . The solvent was removed *in vacuo* at 40-45 $^\circ\text{C}$ and then the rest was diluted by 200 ml of a 40 %

aqueous solution NaOH. Then the reactive mixture was extracted with benzene and the organic extracts were dried with MgSO_4 . After evaporation of the solvents *in vacuo* the rest was dissolved in ether and in the solution the gaseous HCL was blowed. Evaporation of ether in *vacuo* followed by crystallization gave 5.0g (85.6 %) colourless crystal hydrochloride salt of anine **2**. The temperature of melting of **2** is 201-205 $^\circ\text{C}$ (methanol - ether). The received compound was identified as hydrochloride salt of anine **2** based on element analysis, IR, ^1H and ^{13}C NMR – spectra.

Conclusions

Thus it was established at reduction of the amide **1** containing in the alkyl assistants C-F bonds by the system of $\text{LiAlH}_4 - \text{AlCl}_3$ together with reduction amide **1** carbonyl groups the hydrogenolysis of C-F bonds proceeds also. Russian Fund for Fundamental Research has supported the work. Cod N: 01-03-97006.

References

1. Hudlicky M. Reductions in organic chemistry. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1984.
2. Ashby EC, Lin JJ, Goeb A.B. J Org Chem 1978; 43:183.

* E-mail: vzakh@icp.ac.ru

ВОССТАНОВЛЕНИЕ N-БИС(2-ФТОРЭТИЛ)-3,4-МЕТИЛЕНДИОКСИ-БЕНЗАМИДА СИСТЕМОЙ LiAlH₄-AlCl₃

Захаров В.В.*, Аллаяров С.Р., Чернышева Т.Е., Захаров Д.В.

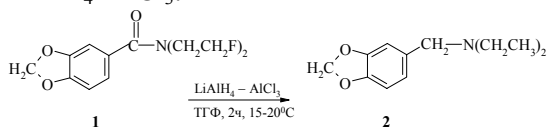
Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Московская область, 142432, Россия

Введение

Известно, что фторалканы чрезвычайно устойчивы к восстановлению [1]. В тех случаях, когда фтор замещается водородом, требуются очень жесткие условия и процесс протекает с низким выходом продуктов [2].

Результаты и обсуждение

Нами было изучено восстановление N-бис(2-фторэтил)-3,4-метилendioксисбенз-амида **1** восстановительной системой LiAlH₄-AlCl₃:



Раствор 7.9 г (0.04 моля) **1** в 100 мл ТГФ медленно, в течение 50 мин, добавлялся в охлажденную водяной баней со льдом восстановительную систему, содержащую 1.75 г (0.046 моля) LiAlH₄ и 5.3 г (0.04 моля) AlCl₃ в 160 мл ТГФ. Далее реакционную смесь перемешивалось, без дополнительного охлаждения, в течение 2ч. Затем при перемешивании приливали смесь ТГФ-Н₂О. Растворитель удаляли в вакууме при 40-45°С, а остаток разбавляли 200 мл 40 % водного раствора NaOH. Затем бензолом экстрагировали реакционную смесь и сушили органическую вытяжку MgSO₄. После

отгонки растворителя в вакууме, остаток растворяли в эфире и в раствор пропускали газ HCl. Отгонка в вакууме эфира привели к получению 5.0 г (85.6%) бесцветного кристаллического солянокислого амина **2**. Т.пл. 201-205°С (метанол - эфир). Полученное соединение было идентифицировано в виде солянокислой соли **2** на основании элементного анализа, ИК-, ¹H и ¹³C ЯМР - спектров.

Выводы

Таким образом было установлено, что при восстановлении системой LiAlH₄-AlCl₃ амида **1**, в алкильных заместителях которого содержатся связи C-F, наряду с восстановлением карбонильной группы амида протекает также и гидрогенолиз связей C-F. Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Московской области и РФФИ, проект 01-03-97006

Литература

- Hudlicky M. Reductions in organic chemistry. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1984.
- Ashby EC, Lin JJ, Goeb A.B. J Org Chem 1978; 43:183.

* E-mail: vzakh@icp.ac.ru