

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIIY TA'LIM, FAN VA INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI
FARG'ONA DAVLAT UNIVERSITETI

FarDU
ILMIY
XABARLAR-

1995-yildan nashr etiladi
Yilda 6 marta chiqadi

2023
MAXSUS SON

НАУЧНЫЙ
ВЕСТНИК.
ФерГУ

Издаётся с 1995 года
Выходит 6 раз в год

Э.Б.Ягьяева	
Дифференцированный метода обучения при изучении иностранного языка и организации самостоятельной работы студентов.....	114
М.К.Мавлюда	
O'qituvchi kompetensiyasining o'ziga xos xususiyatlari.....	117
G.A.Asomiddinova	
Qahramon xarakterini yaratishda badiiy nutq imkoniyatlari va muallif mahorati.....	120
N.K.Abbasova, Z.Q.Xakimova	
Speech act as an important function of communication.....	125
Sh.R.Muydinov	
Linguoculturological description of zoonym composite partial similarities.....	128
M.Madaminova	
Exploring the persuasive power of publicistic style: utilizing proverbs and sayings in english lesson.....	130
Sh.M.Yusufjonova	
Frazeologizmlar taqiqi.....	134
Ш.И.Аскарова	
К проблеме языковой интерференции и билингвизма при изучении третичного языка.....	137
Ш.И.Аскарова	
К вопросу трансфера и интерференции при изучении немецкого после английского языка.....	141
Sh.Sh.Dadabayeva	
Tarjimada so'zning kontekstdagi ma'nosini aniqlash usullari.....	148
Sh.Sh.Dadabayeva	
Tarjima jarayonida vaziyatning o'rganilishi.....	152
Sh.Y.Usmonova	
Cognitive analysis of landscape terms in uzbek and english languages.....	159
Sh.Y.Usmonova	
O'zbek va ingliz tillarining terminologik tizimida landshaft terminlarining o'rni.....	162
Z.Sh.Pazilova	
Nemis xalqida dafn marosimining o'tkazilishi.....	167
Z.Sh.Pazilova	
O'zbek va nemis xalqlarida to'y bilan bog'liq shaxs nomlari.....	170
R.U.Axrorova	
Lingvomadaniyatshunoslik: lingvokulturema va logoepistema.....	173
O.O.Bobokalonov, R.U.Akhrorova	
Shifonemas in phraseological units related to the period of youth.....	178
R.U.Axrorova	
Fransuz ertaklarida yoshga oid reprezentlarning leksik-semantik va milliy-madaniy xususiyatlari.....	182
Z.M.Abdullaev	
Nemis tili ismlari motivlari va ism tanlashga ta'sir etuvchi omillar.....	185
Z.M.Abdullaev	
Nemis tilida atoqli otlar va ularning tasnif etilishi.....	188
I.R.O'rinboyev	
Ba'zi na'matak (<i>Rosa</i>) turlarining Farg'ona shahrida tarqalishi va dorivorlik xususiyatlari.....	190
I.D.Yakubov	
Separator-tozalagich qurilmasining parametrlari.....	193
M.Nazarov, A.T.Maxsudaxon	
Javdarni jadal texnologiyada parvarishlash.....	201
Ё.Г.Абдуганиев	
Получение и свойства производных перфторакриловой и перфторметакриловой кислоты.....	205
D.M.Ahmedova	
Ekologik munosabatlarning konstitutsiyaviy-huquqiy asoslari.....	215

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРФТОРАКРИЛОВОЙ И ПЕРФТОРМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

PERFTORAKRIL VA PERFTORMETAKRIL KISLOTALARI XOSILALARINING OLINISHI VA XUSUSIYATLARI.

PREPARATION AND PROPERTIES OF PERFLUOROACRYLIC AND PERFLUOROMETHACRYLIC ACID DERIVATIVES

Абдуганиев Ёрмухамат Ганиевич¹¹Ферганский государственный университет, доцент кафедры химии**Annotatsiya**

Perftorakril va perftormetakril kislotasi xosilalarining yangi olinish usullari ishlab chiqildi. Buning uchun Lyuis kילותasining katalitik miqdordagi ishtirokida alkoksipoliflorizobutilen va boshqa xosilalaridan ftoralkil guruxini elektrofil ajratish usulidan foydalanildi. Shu usul bilan perftormetakril kislotasining ftorangidridi, efirlari va dialkildamlari sintez qilindi. Bundan tashqari perftormetakril kislotasining ayrim xossalari o'rganildi.

Аннотация

Найдены общие способы получения производных перфтораакриловой и перфторметакриловой кислоты. Электрофильное отщепление фтористых алкилов от замещенных алкоксиполифторизобутиленов в присутствии *Rt* каталитического количества кислоты Льюиса. Изучены некоторые свойства производных перфторметакриловой кислоты.

Abstract

Dehydrofluorination of available HFIBA derivatives at first sight seems to be the most convenient way of preparing PFMA derivatives. Yet, the so far reported attempts to carry out this reaction failed to give good results. Thermal dehydrofluorination of methyl ester over NAF yielded a mixture of PFMA ester and the starting saturated ester, which is difficult to separate.

Kalit so'zlar: perftormetakril, kislota, xosilalari, degalogenlash, degidrogalogenlash, degidroftorlash.

Ключевые слова: перфторметакрил, кислота, производные, дегалогенирование, дегидрогалогенирование, дегидрофторирование.

Key words: perfluoromethacryl, acid, derivatives, dehalogenation, dehydrohalogenation, dehydrofluorination.

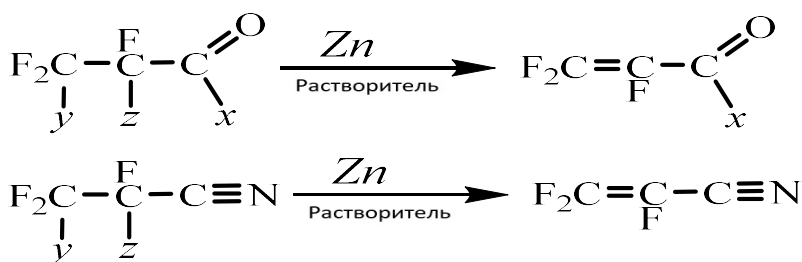
ВВЕДЕНИЕ

Способы получения производных перфтораакриловой и перфторметакриловой кислоты, а так же их химические свойства имеют между собой много общего. Однако введение трифторметильной группы вместо атома фтора увеличивает реакционную способность фторолифиновой двойной связи по отношению к нуклеофилам: это приводит к некоторому своеобразию химических свойств производных перфторметакриловой кислоты и ограничивает возможности их синтеза.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Наиболее распространенные методы получения производных перфторметакриловой кислоты – дегалогенирование соответствующих производных α , β - дегалогенфторкарбонных кислот. Однако иногда применяются и некоторые другие методы.

Для синтеза перфтораакриловой кислоты и ее производных наиболее широко применяется классический метод получения этиленовых соединений - отщепление галогена от соответствующих производных α , β -дигалогенфторпропионовой кислоты при действии цинка:

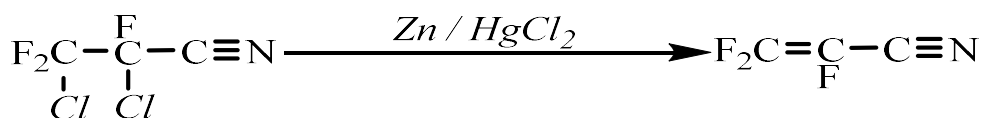
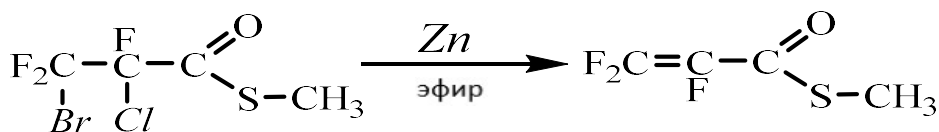
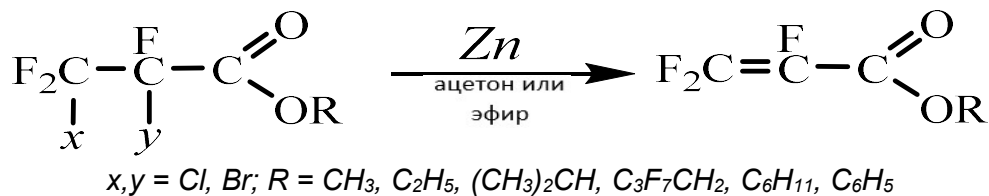
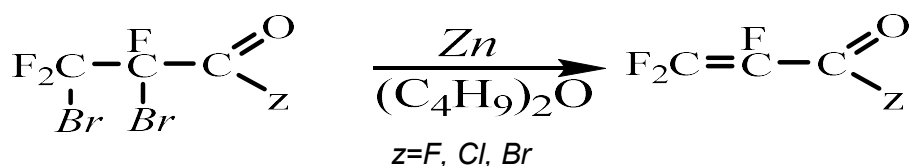


$x = \text{OH}, \text{Hal}, \text{OAlk}, \text{OAr}, \text{SAIK NH}_2, y, z = \text{Cl}, \text{Br}$

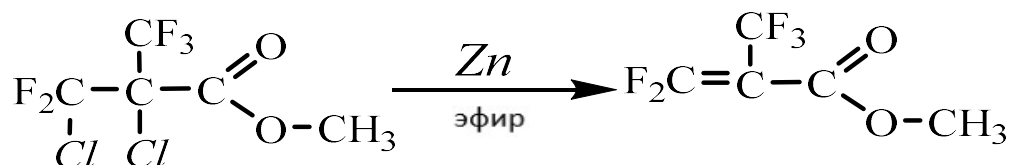
В качестве растворителя обычно употребляют ацетон, диоксан, простые эфиры. Применение спирта приводит и побочной реакции – присоединению спирта по связи C=C [1] Иногда побочные реакции наблюдаются и при применении простых эфиров [5,6] Реакция облегчается при активации цинка медью, сулемой или хлористым цинком. Первые представители производных перфторакриловой кислоты получены с использованием этого метода в конце прошедшего века. Сама перфторакриловая кислота впервые получена Хенне и Фоксом [2] из α -бром- β -хлортрифторпропионовой кислоты:



Аналогично получены галогенангидриды [5.2], эфиры – [3,2,], тиоэфир [10], амид [3] и нитрил перфторметакриловой кислоты [4,8]

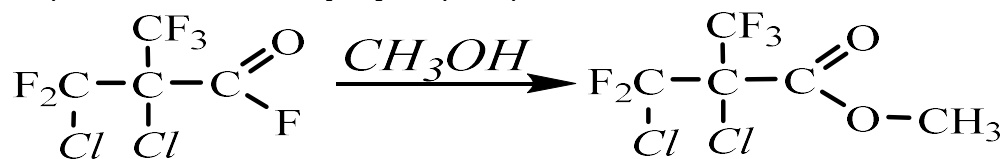


Единственное производное перфторметакриловой кислоты, полученное этим способом метиловый эфир [7]:



Исходные производные галогензамещенных пропионовых кислот получают различными способами [2-8,10] Важнейшие из этих способов основаны на реакциях

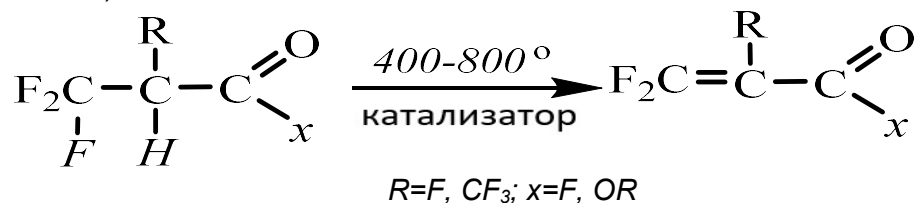
пергалогенпропенов [2,4,8] в пергалогенпропанов [3], а также на взаимных превращениях пергалогендпропионовых кислот-[2-8] например:



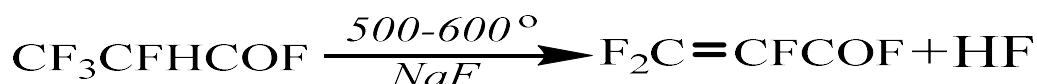
Метилловый эфир α , β -дихлорперфторизомаэляной кислоты получен из соответствующего фторангрида [7].

2. Дегидрогалогенирование

Второй важнейший метод синтеза производных, перфтораэриловой и перфторметаэриловой кислоты, получивший особое распространение в последнее время, - дегидрогалогенирование. Следует отметить, что в этом случае применяется лишь дегидрофторирование, в отщепление других галогеноводородов не используется. Это связано, очевидно, со сравнительной доступностью исходных α -гидроперфторкарбоновых кислот и их производных) Для получения фторолефинов часто используется дегидрофторирование соответствующих (фторалканов действием спиртовой или водной щелочи. Этот способ практически неприменим для получения производных перфтораэриловой в перфторметаэриловой кислоты, так как они очень легко подвергаются дальнейшей атаке нуклеофилом. Для синтеза этих соединений применяется термическое дегидрофторирование в паровой фазе над катализаторами (чаще всего над галогенидами щелочных металлов):



Так, фторангрид перфтораэриловой кислоты получают пропуская паров фторангрида α -гидротетрафторпропионовой кислоты над фторидом щелочного металла (предпочтительно NaF) при 500-600° [8-10]

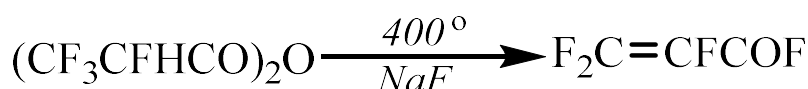


В принципе эта реакция обратима - фторангрид перфтораэриловой кислоты присоединяет фтористый водород в присутствии фтористого натрия [9]. Однако удается добиться хороших - выходов (и больших степеней превращения) при дегидрофторировании, если использовать один из двух приемов, изложенных ниже.

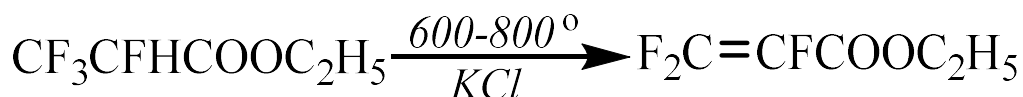
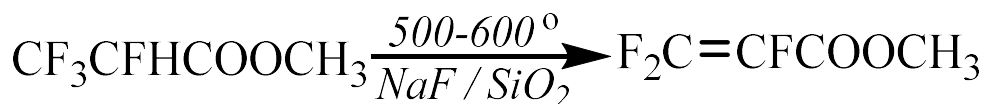
Первый прием основан на том, что при повышенной температуре равновесие сильно смещено в сторону дегидрофторирования и, кроме того, фтористый водород не присоединяется к ненасыщенному фторангриду без фтористого натрия. Поэтому пары фторангрида α -гидротетрафторпропионовой кислоты пропускают при 500-600 над фтористым натрием, а затем выходящие продукты быстро охлаждают в отсутствие катализатора: в результате с хорошим выходом образуется фторангрид перфтораэриловой кислоты, содержащий 95% основного вещества и лишь 5 % насыщенного фторангрида[9]

Другой прием основан на необратимом связывании выделяющегося фтористого водорода. Используют два катализатора: один из них (фтористый натрий или фторид другого щелочного металла) вызывает дегидрофторирование, а другой (лучше всего кварц) связывает выделяющийся фтористый водород [8,10] Трубку набивают попеременно этими двумя катализаторами, располагая их слоями [8]

С худшим выходом – фторангидрид перфторакриловой кислоты получен так же из ангидрида α -гидротетрафторпропионовой кислоты [1-2,4]:

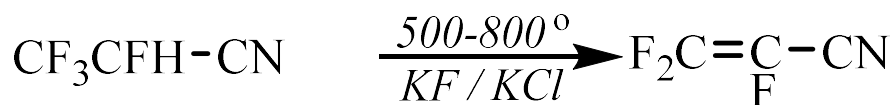
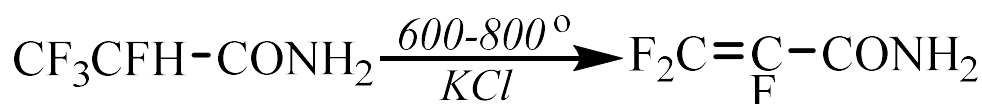


Эфиры перфторакриловой кислоты получены дегидрофторированием соответствующих насыщенных эфиров [9,10] например:



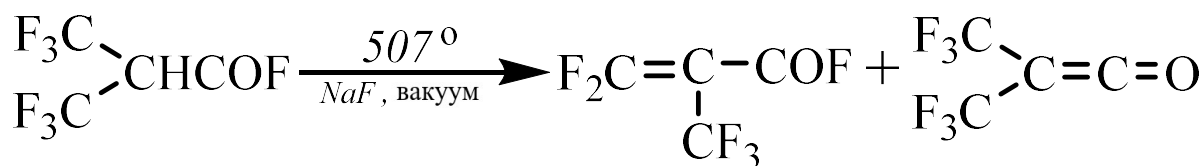
В этом случае достигаются худшие выходы и меньшие конверсии чем при получении фторангидрида. Кроме того, образующиеся смеси ненасыщенного и исходного насыщенного эфира трудноразделимы. (19)

Аналогично получены амид перфторакриловой кислоты [5-7] и ее нитрил [5,7,6-10]



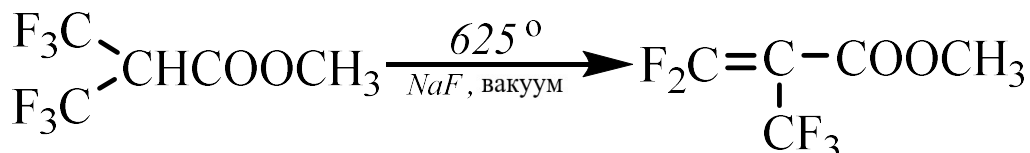
Из производных перфторметакриловой кислоты до сих пор в литературе были описаны лишь фторангидрид и метиловый эфир. Оба эти соединения получены высокотемпературным дегидрофторированием. В случае фторангидрида реакция осложняется изомеризацией и димеризацией.

Результаты и обсуждения: Так, при пропускании паров фторангидрида α -гидрогексафторизомасляной кислоты над фтористым натрием получена смесь фторангидрида перфторметакриловой кислоты и бис-(трифторметил) кетена [9]:



В других условиях при действии фтористого калия образуется димер бис (трифторметил) кетена [7], а при 400° над стеклянной ватой получается смесь, содержащая, помимо ненасыщенного фторангидрида и кетена, еще 2-гидропентафторпропен и другие продукты [7,10]

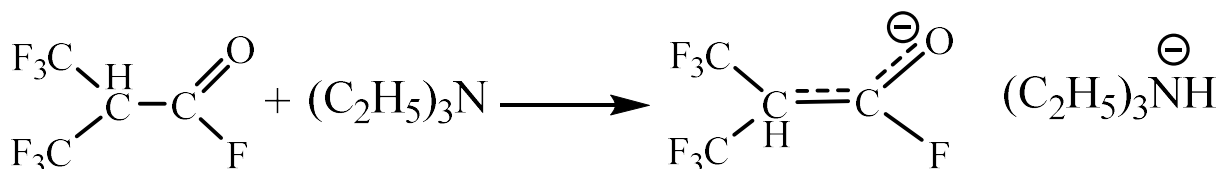
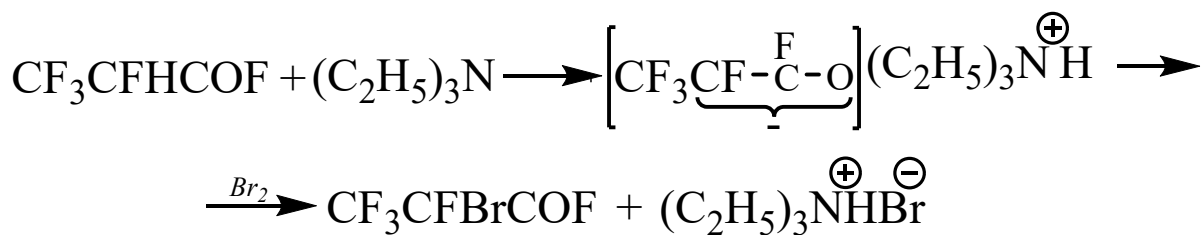
Кетиловый эфир перфторметакриловой кислоты получают дегидрофторированием кетилового эфира α -гидрогексафторизомасляной кислоты над фтористым натрием [9,10]:



При этом образуется смесь, содержащая почти равные количества продукта дегидрофторирования и исходного насыщенного эфира: разделение смеси перегонкой затруднительно из-за близких температур кипения этих двух соединений. Имеется также указание (без экспериментальных данных) на целесообразность применения в этой реакции фтористого натрия совместно с кварцем [10]

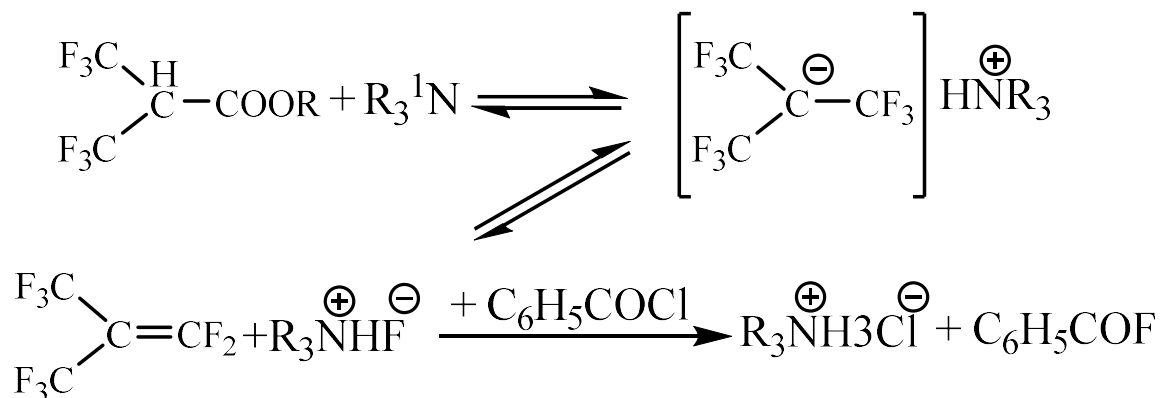
Большой интерес представляют попытки получения производных перфторакриловой кислоты дегидрофторированием соответствующих насыщенных соединений при действии третичного амина.

Оказалось, что при действии триэтиламина на фторангидрид α -гидротетрафторпропионовой кислоты не происходит дегидрофторирование, а осуществляется лишь его первая стадия – отщепление протоноподвижного атома водорода. При этом образуется сравнительно устойчивый продукт, который представляет собой соль, образованную триэтиламмониевым катионом и мезомерным фторкарбонионом [3]:



Эфиры α -гидрогексафторизомасляной кислоты вообще не изменяются при действии триэтиламина в отсутствие третьего компонента, хотя имеются веские доказательства того, что соответствующий карбанион (хотя бы в небольшом количестве) присутствует в равновесной смеси [3,4] и циаэтилируется [7] в присутствии третичного амина:

Вместе тем, было показано, что от моногидроперфторизобутана можно отщепить фтористый водород и превратить его в перфторизобутилен, если помимо третичного амина добавиться ещё хлорангидрид карбоновой кислоты [8]. Очевидно, при действии третичного амина на моногидрофторизобутан всё же происходит дегидрофторирование, но эта реакция обратима, причём равновесие сильно сдвинуто в сторону исходных продуктов: хлорангидрид необратимо реагирует с фтор-анионом, смещая равновесие и обеспечивая дегидрофторирование:



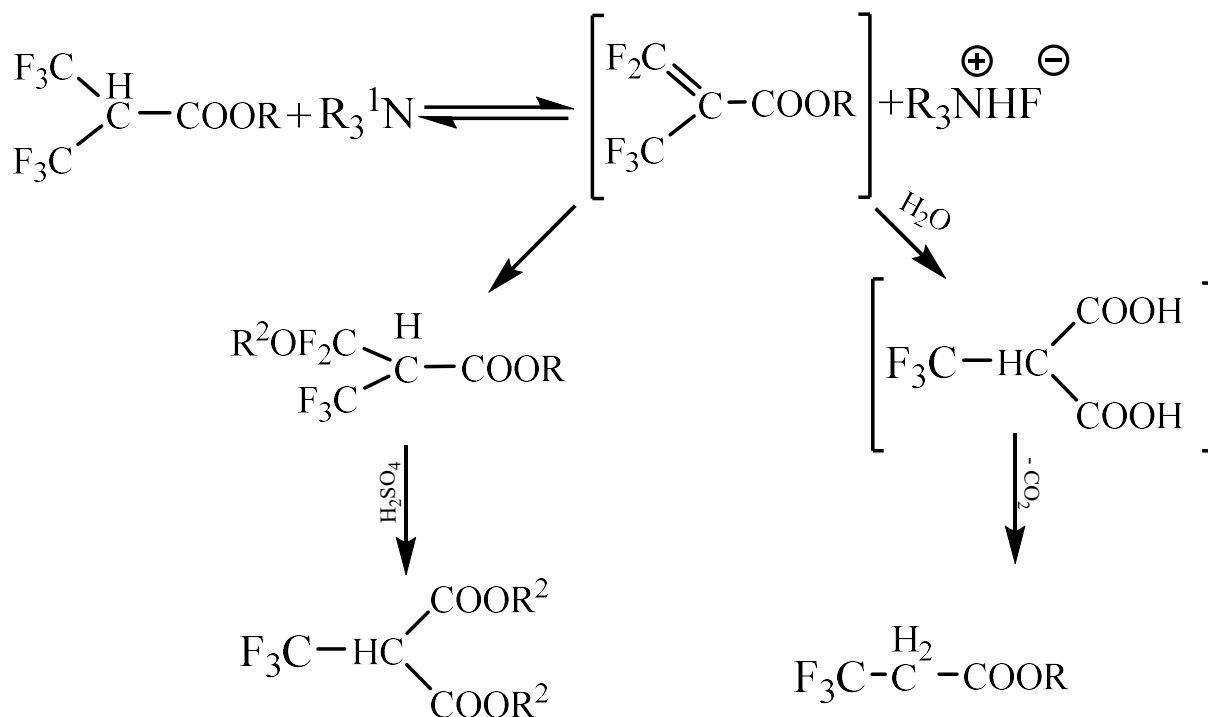
Можно было думать, что аналогичные превращения будут осуществляться в случае производных α -гидрогексафторизомаасляной кислоты. Однако выделить таким образом производные перфторметакриловой кислоты не удастся [2,3]

Так при взаимодействии перфторизобутиленоля триэтиламмония с хлорангидридом образуется димер бис(трифторметил)кетена [10,11, 12]. Так же результат получен и при использовании перфторизобутиленоля тетраалкиламмония, который образуется из алкилперфторизобутиленового эфира и триалкиламина[4].

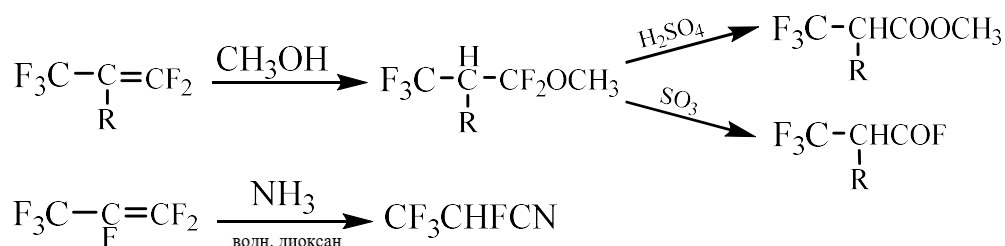
О строении димеров бис(трифторметил)кетена. Аналогично эфир α -гидрогексафторизомаасляной кислоты превращается в димерный продукт-эфир ненасыщенной дикарбоновой кислоты [1].

Очевидно, в этих случаях промежуточно образуется производные перфторметакриловой кислоты, но исключительная реакционная способность этих соединений не позволяет их выделить, так как они тотчас реагируют с фторкарбониями.

Промежуточное образование эфиров перфторметакриловой кислоты предполагается также при взаимодействии эфиров α -гидрогексафторизомаасляной кислоты с водой или со спиртами в присутствии третичного амина: эти реакции приводят к парциальному омылению трифторметильной группы:



Таким образом, по имеющимся до сих пор литературным данным, получение производных перфторакриловой и перфторметакриловой кислоты дегидрофторированием соответствующих α -гидрозамещённых соединений можно осуществить лишь термически в присутствии катализаторов типа фтористого натрия: применение для этой цели третичных аминов к успеху не привело. Наиболее удобные методы получения исходных производных α -гидрофторкарбоновых кислот связаны с использованием двух перфторолефинов – перфторпропилена и перфторизобутилена. Так, продукты присоединения спирта к этим олефинам легко превращаются в соответствующие сложные эфиры или фторангидриды: нитрил α -гидротетрафторпропионовой кислоты получают из перфторпропилена и аммиака

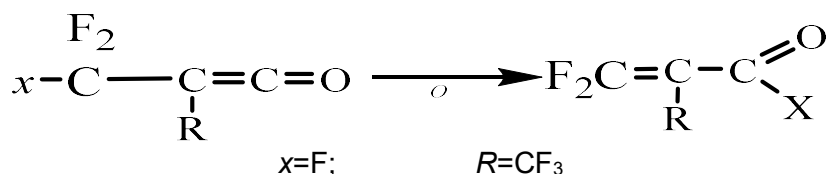


Амид α -гидротетрафторпропионовой кислоты можно получить из эфира [5,6,7]:



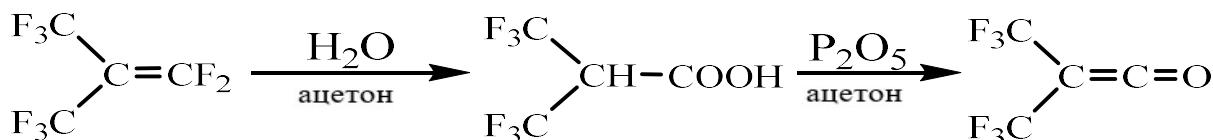
3. Перегруппировка фторкетенов

Галогенангидриды перфторакриловой перфторметакриловой кислот образуются при перегруппировке сполна галогенированных метил-и диметилкетенов:

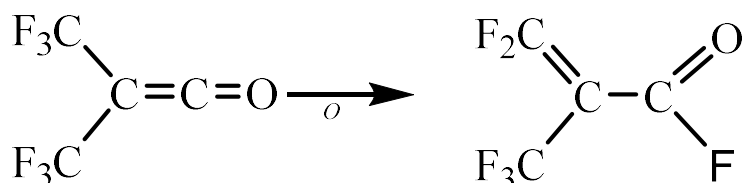


Наиболее изучена эта реакция на примере превращения бис(трифторметил)кетена во фторангидрид перфторметакриловой кислоты ($\text{X}=\text{F}$, $\text{R}=\text{CF}_3$ Бис(трифторметил)кетен-единственный известный устойчивый фторкетен)-впервые получен действием триэтиламина на хлорангидрид α -гидрогексафторизомаасляной кислоты. Позднее было показано, что бис(трифторметил)-недавно были получены устойчивые трифторметил пентафторизопропилкетен и трифторметил- α -гидрогексафторизопропилкетен.

Кетен можно получить и другие путями [5,7,8], но наиболее удобным оказался способ, основанный на дегидратации α -гидрогексафторизомаасляной кислоты [9-10]: исходная кислота образуется при гидролизе перфторизобутилена [3,4]:

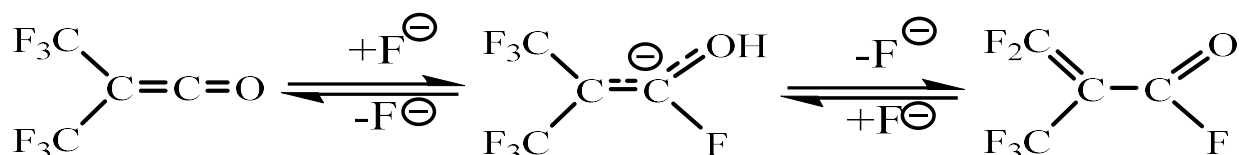


Изомеризация бис(трифторметил)кетена является, пожалуй, наилучшим способом получения фторангидрида перфторметакриловой кислоты:



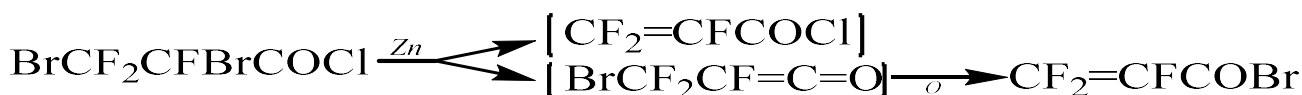
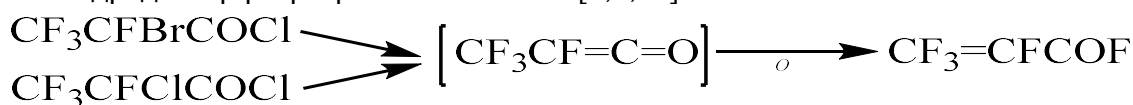
Это превращение осуществляется при пропускании газообразного фторкетена над фтористым натрием (при 200-300°) а так же при нагревании под давлением со стеклянной ватой или с дибутиловым эфиром (лучше в присутствии хлористого цинка). Изомеризация имеет место и при пропускании бис(трифторметил)кетена через пустую стеклянную трубку при 400° [2]

В результате всегда образуются смеси бис(трифторметил)кетена и фторангидрида перфторметакриловой кислоты, так как реакция обратима. Равновесная смесь содержит около 60% кетена и около 40% фторангидрида. Каталитическое действие фтористого натрия, очевидно, указывает на промежуточное образование мезомерного фторкарбониона: в отсутствие фтористого натрия небольшие количества иона F^- получается, вероятно, за счёт травления стекла.

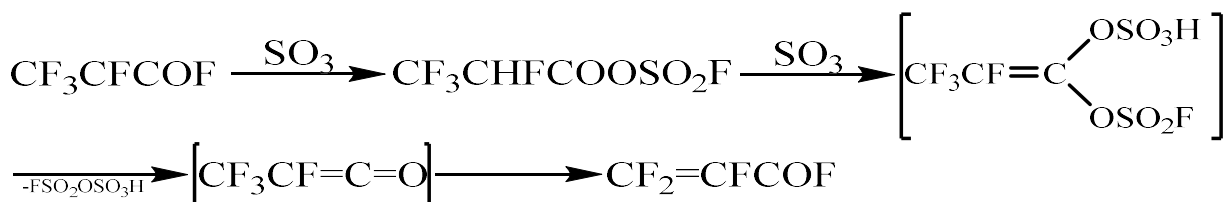


Относительно каталитического действия хлористого цинка можно предположить, что он, являясь кислотой Льюиса, отрывает ион F^- давая карбоний катион, который затем присоединяет тот же анион в другое положение. В отличие от бис(трифторметил)кетена, пергалогенметилкетены – крайне неустойчивые соединения. Они не могут быть выделены но иногда их промежуточное образование достаточно надёжно доказывается химическими превращениями, в частности, реакциями циклоприсоединения или изомеризации. Эти кетены образуются при дегалогенировании галогенангидридов пергалогенпропионовых кислот и при дегидрогалогенировании соответствующих α -гидропроизводных [5,10] например:

В отсутствие «улавливающего реагента» пергалогенметилкетены изомеризуются в галогенангидриды перфторакриловой кислоты [5,9,10]



Промежуточное образование трифторметилфторкетена предполагается также в реакции α -гидрафторпропионилфторсульфата с серным ангидридом, приводящей к фторангидриду перфторакриловой кислоты [6,7]



Прочие способы получения производных перфторакриловой и перфторметакриловой кислоты:

а) Карбоксилирование металлоорганических соединений. Перфторированные аналоги реактивов Нормана- трифторвинилмагнийгалогениды –при реакции с углекислотой дают соответствующие соли перфторакриловой кислоты [2,3] В аналогичную реакцию вступает и трифторвиниллитий [4,5]:

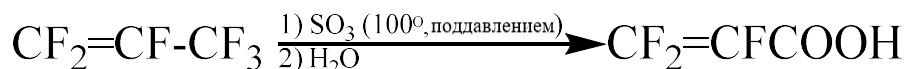


Перфторакриловая кислота выделяется либо в свободном виде, либо в виде бензилизотиурониевой соли. Подобные реакции не использовались для получения перфторметакриловой кислоты и ее солей. Вполне возможно, что эти соединения (особенно соли) вообще не способны существовать, так как в их молекулах содержались бы

одновременно нуклеофильный центр (группа -COOH или -COO) и сильно электрофильная группировка $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)-$

б) Непосредственное превращение пергалогенпропенов в перфторакриловую кислоту и её производные.

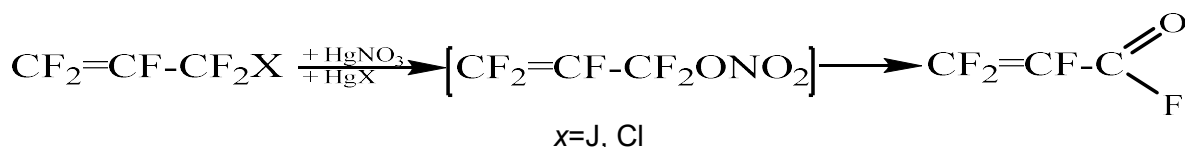
Выше приведены довольно многочисленные примеры получения производных перфторакриловой кислоты, в которых исходными соединениями служат перфторпропилен и другие пергалогенпропены. Однако все эти способы связаны с осуществлением ряда последовательных превращений. Оказалось, что в некоторых случаях возможно непосредственное превращение тригалогенметильной группы пергалогенпропена в карбоксильную, фторкарбонильную или нитрильную. Так, в патенте предложен [6] метод получения перфторакриловой кислоты из перфторпропилена при действии серного ангидрида:



Выход продукта не указан.

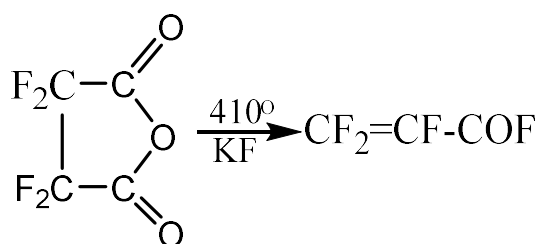
Перфтораллигалогениды реагируют с нитратом ртути, образуя фторангидрид перфторакриловой кислоты, вероятно, через перфтораллилнитрат [8]:

Из перфтораллилхлорида и аммиака получен перфторакронитрил [9,10]:

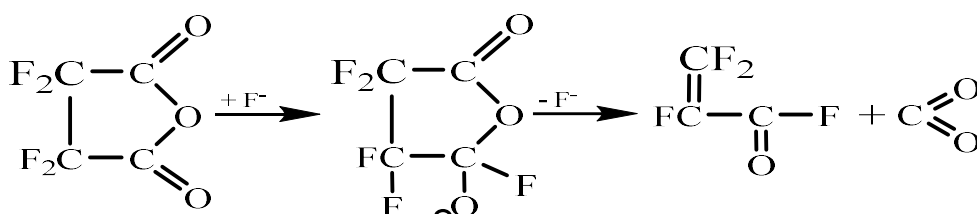


Вследствие особой активности группы $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)-$ эти реакции не применимы для синтеза производных перфторметакриловой кислоты.

в) Расщепление гетероциклических соединений. Довольно удобный способ получения фторангидрида перфторакриловой кислоты – термическое разложение ангидрида перфторянтарной кислоты в присутствии фтористого калия [2,3]:



Вероятно, при этом ион F^- присоединяется к карбонильной группе, а полученный анион расщепляется с выбросом углекислого газа и регенерацией иона F^- :



Две другие реакции расщепления приводят к производным перфторметакриловой кислоты. При действии фтористого цезия на «β-лактон-димер бис (трифторметил) кетена» образуется с небольшим выходом фторангидрид перфторметакриловой кислоты [5].

Механизм этой реакции неясен. Возможно, что димер, хотя бы частично, распадается с образованием бис (трифторметил)кетена, который изомеризуется во фторангидрид. Нагреванием 1-метил-4,4-дифтор-3-трифторметил-3-карбометоксиазетидинона-2) получен с небольшим выходом метиловый эфир перфторметакриловой кислоты [5,8]:

г) Взаимные превращения производных перфторакриловой кислоты.

Выводы: Перфторакриловая кислота и ее производные могут также быть получены с помощью взаимных превращений, связанных с изменениями в карбоксильной (или модифицированной карбоксильной) группе, без затрагивания олефиновой двойной связи. Эти превращения рассмотрены ниже, в разделе, посвященном реакциям производных перфторакриловой кислоты. Как уже говорилось, они не могут применяться для получения производных перфторметакриловой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. I.L.Knunyants, Yo.G.Abduganiev, EM Rockhlin, PO Okulevich, NI Kaprushina Electrophilic elimination of alkyl flourides from alkyl flouroalkenyl ethers : A new way of synthesizing perfluoromethacrylic acid derivatives. [Tetrahedron. Volume 29, Issue 4](#), 1973, Pages 595-601
- 1.Yo.G.Abduganiev Proizvodniye perftormetakrilovoy kisloti: Avtoreferat M-1974
3. Knunyants, I.L., Zeifman, Yu.V., Lushnikova, T.V., Rokhlin, E.M., Abduganiev, Yo.G., Utebaev U. Dehydrofluorination with triethylamine-boron trifluoride adduct. New synthesis of perfluoromethacrylic acid derivatives and related compounds (Article). *Journal of Fluorine Chemistry* Volume 6, Issue 3, September 1975, Pages 227-240
4. G.G. Belen'kii Fluorinated allylic cations as actual intermediates in reactions of organofluorine compounds. [Journal of Fluorine Chemistry Volume 77, Issue 2](#), April 1996, Pages 107-116
5. Clément De Saint Jores, Ivan Mukan, Tatyana Yegorova, Dominique Harakat, Jean-Philippe Bouillon. Straightforward synthesis of tri- and tetra-substituted 3-trifluoromethylfurans by heterocyclization reaction of perfluoroketene dithioacetals. *Tetrahedron*. Volume 72 ISSUE 43. 27 October 2016, Pages 6807-6814
6. Victor I. Dyachenko, Aleksandr S. Peregudov, Nikolai D. Chkanikov Trifluoromethyl-containing N-acylmethylenequinone imines as novel highly electrophilic agents. *Journal of fluorine chemistry* Volume 128 ISSUE 7, July 2007, Pages 868-878
7. A. Fernandes, J. Marrot, J.-P. Gesson, S. Papot, *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, 5961.
8. A. Yu. Volkonskii, E. M. Kagramanova, E. I. Mysov, N. E. Mysova, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, 2004, 2663 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2004, 53, 2774].
9. Serdyuk, R.N., Sizov, A.Y. & Ermolov, A.F. Polyfluoroalkylthiotri- fluoroacetylketenes. *Russian Chemical Bulletin* 52, 1854–1858 (2003).
10. V. A. Petrov, S. Swearingen, W. Hong, W. C. Petersen, *J. Fluorine Chem.*, 2001, 109, 25.
11. A. N. Kovregin, A. Yu. Sizov, A. F. Ermolov, and A. F. Kolomiets, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, 2000, 1770 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2000, 49, 1749].
12. J. Boivin, L. E. Kaim, and S. Z. Zard, *Tetrahedron*, 1995, 51, 2585.
13. Y. Morita, R. Kamakura, M. Takeda, and Y. Yamamoto, *Chem. Commun.*, 1997, 359.
14. Carlo Botteghi , Stefano Paganelli, Federico Sbrogiò, Camillo Zarantonello New synthetic approaches to ethyl 3,3-difluoro-2-methylacrylate. *Tetrahedron letters*. Volume 40 ISSUE 48, 26 November 1999, Pages 8435-8437