

РЕАКЦИИ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ ЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОКСАЛИЛХЛОРИДОМ В ДМФА. СИНТЕЗ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

© 2020 г. А. С. Виноградов, В. Е. Платонов*

*Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения
Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева 9, Новосибирск, 630090 Россия
e-mail: platonov@nioch.nsc.ru

Поступило в Редакцию 17 июля 2020 г.

После доработки 17 июля 2020 г.

Принято к печати 27 июля 2020 г.

Взаимодействие полифторароматических цинкорганических соединений с оксалилхлоридом в ДМФА протекает с участием реагента Вильсмайера–Хаака и образованием полифторароматических альдегидов в качестве основных продуктов. Использование CuI позволяет повысить выход целевых альдегидов.

Ключевые слова: полифторароматические цинкорганические соединения, оксалилхлорид, ДМФА, реагент Вильсмайера–Хаака, полифторароматические альдегиды

DOI: 10.31857/S0044460X20120082

Цинкорганические соединения являются важными металлоорганическими реагентами, используемыми в органическом и металлоорганическом синтезе. Из ароматических цинкорганических соединений получено значительное число функциональных производных аренов, включая карбонилсодержащие соединения [1]. Для получения карбонилсодержащих функциональных производных полифтораренов целесообразно использовать полифторарилцинкорганические соединения, поскольку в последние годы были разработаны удобные общие методы их получения [2–4]. В реакциях этих соединений с хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии CuCl в ДМФА получают полифторароматические кетоны [3, 4]. Для выявления возможности синтеза полифторароматических альдегидов из полифторароматических цинкорганических соединений представлялось целесообразным исследовать их реакции с реагентом Вильсмайера–Хаака (соль иминия), принимая во внимание результаты реакций про-

межуточных иминиевых солей с ароматическими цинкорганическими соединениями, приводящими к синтезу ароматических функциональных производных [1].

Полифторароматические альдегиды используются в качестве исходных соединений для получения фторсодержащих продуктов, представляющих интерес для медицины [5, 6], сельского хозяйства [7] и электроники [8].

Ранее пентафторбензальдегид синтезировали по реакции Гриньяра или из литийорганических соединений, полученных из иод-, бром- и хлорпентафторбензола, с этилформиатом, этилортоформиатом, *N*-метилформанилидом. Эти и другие синтезы пентафторбензальдегида описаны в обзоре [9].

Нами для синтеза пентафторбензальдегида и других полифторароматических альдегидов изучены реакции полифторароматических цинкорганических соединений с реагентом Вильсмайера–Хаака. Удобным способом получения этого реагента является взаимодействие оксалилхлорида с ДМФА

Схема 1.

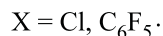
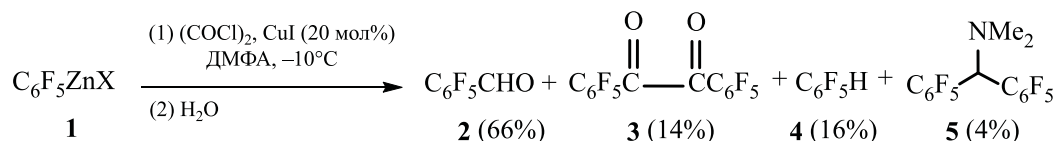
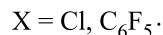
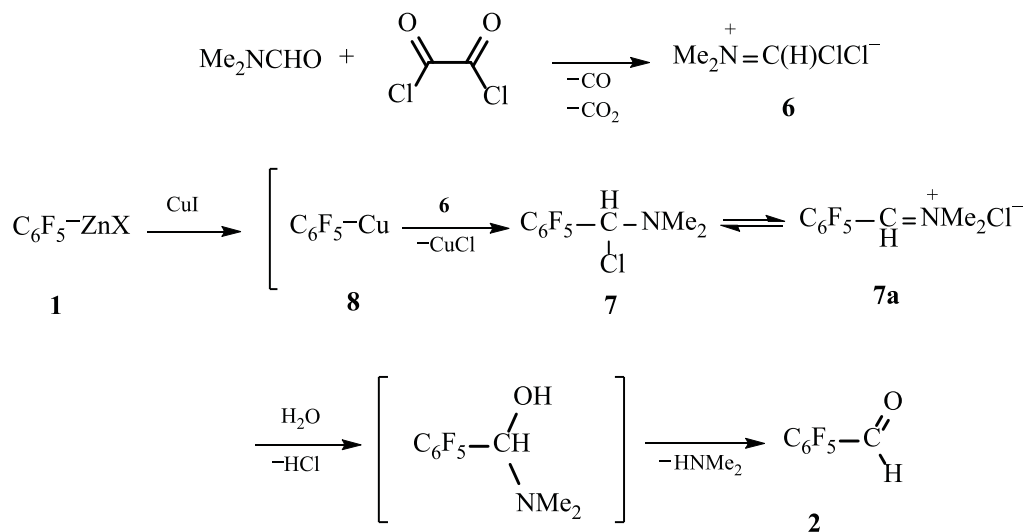


Схема 2.



[10–12]. Этот метод и был использован для изучения возможности синтеза полифторароматических альдегидов. Было также интересно исследовать влияние CuI на превращение полифторарилцинкорганических соединений с оксалилхлоридом в ДМФА, приводящее к образованию реагента Вильсмайера–Хаака. Ранее в реакциях полифторарилцинкорганических соединений с хлорангидридами карбоновых кислот в ДМФА в присутствии CuCl были получены полифторароматические кетоны, тогда как в их отсутствие при использовании реагента Вильсмайера–Хаака–*N,N*-диметилбис(полифторарил)метанамины [3, 4, 13].

Установлено, что при взаимодействии $\text{C}_6\text{F}_5\text{ZnX}$ ($X = \text{Cl}, \text{C}_6\text{F}_5$) с оксалилхлоридом в присутствии CuI в ДМФА реагенты **1** полностью претерпевают превращения, и после обработки реакционной смеси водой в качестве основного продукта получается пентафторбензальдегид **2** наряду с небольшими количествами перфторбензила **3**, пентафторбензола **4** и *N,N*-диметилбис(пентафторфенил)метанамина **5** (схема 1). Здесь и на схемах 5 и

7 содержание продуктов реакции представлено по данным спектроскопии ЯМР ^{19}F .

Альдегид **2**, по-видимому, образуется с участием реагента Вильсмайера–Хаака **6**, образующегося при взаимодействии оксалилхлорида с ДМФА (схема 2). Промежуточные соединения **7** и **7a** могли образоваться в результате взаимодействия соединения **6** с реагентами **1** и **8**. Появление последнего возможно в результате переметаллирования цинкорганических соединений **1** под действием CuI. При обработке водой соединений **7** и **7a** должен получаться альдегид **2** (схема 2). Промежуточные соединения **7** и **7a** соответствуют реагентам такого типа, предлагаемым в реакциях реагентов Гриньяра с солями иминия, полученных из *N,N*-диизопропилформамида, *N,N*-дициклогексилформамида и фосгена [14].

Можно представить различные пути образования соединений **3–5**. Так, синтез бензила **3**, вероятно, происходит в результате взаимодействия соединения **8** с оксалилхлоридом подобно об-

Схема 3.

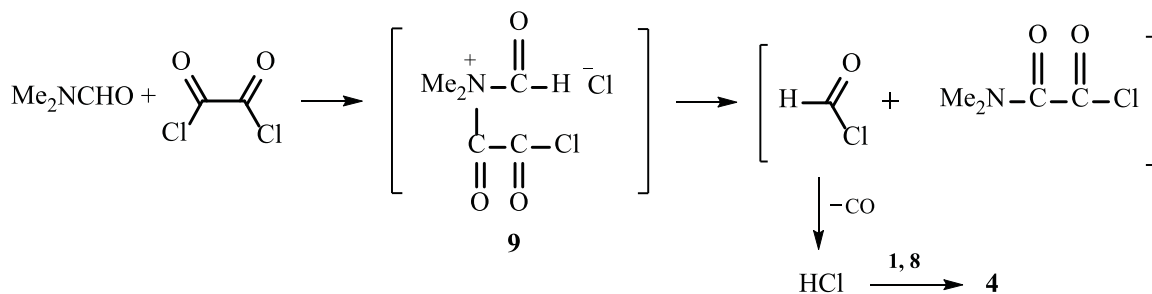


Схема 4.

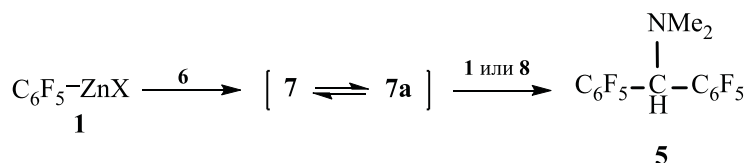
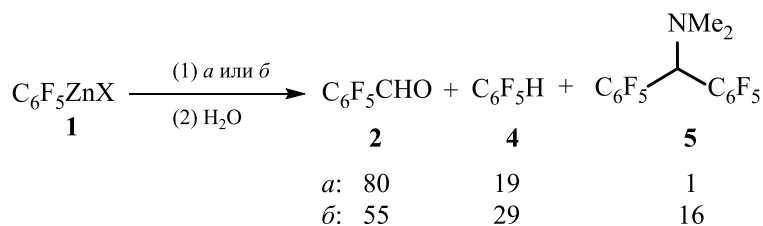


Схема 5.



X = Cl, C₆F₅.

a, CuI (20 мол%), **6**, -10°C, 15 мин; *b*, **6**, -10°C, 15 мин.

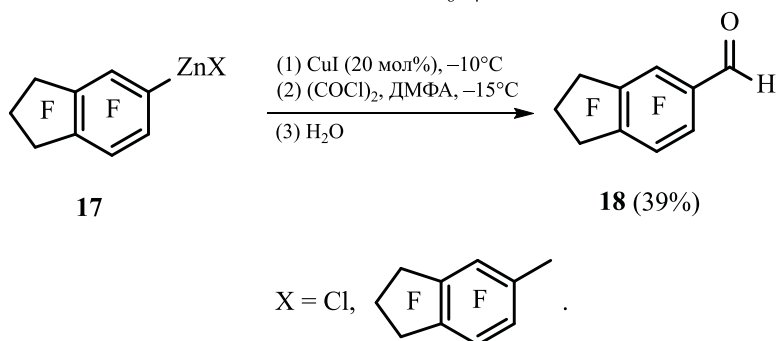
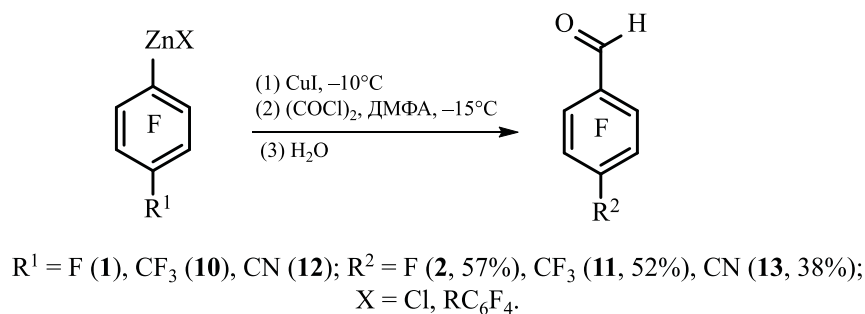
разованию полифторароматических кетонов из Ag_FZnX и хлорангидридов карбоновых кислот в присутствии CuCl [4]. Соединение **4** образуется при действии HCl на реагенты **1** и **8** [2, 3, 15–18]. Появление HCl может происходить в результате переамидирования ДМФА под действием оксалилхлорида. Этот процесс включает промежуточное участие соли аммония **9** (схема 3) аналогично превращению ДМФА под действием хлорангидридов карбоновых кислот [19, 20].

Образование амина **5**, вероятно, происходит в результате взаимодействия промежуточных соединений **7** и **7a** с реагентами **1** и **8** [13] (схема 4). Амины, подобные соединению **5**, были также получены в качестве основных продуктов реакций солей иминия с реагентами Гриньяра и соединениями алкиллития [14].

Различие в механизмах реакций C₆F₅ZnX (X = Cl, C₆F₅) с хлорангидридами карбоновых кислот, CuCl в ДМФА, с оксалилхлоридом, CuI в ДМФА, приводящих к получению полифторароматиче-

ских кетонов и альдегидов соответственно, требует отдельного исследования. Можно предположить, что на направление этих процессов влияет степень образования реактивов Вильсмайера–Хаака из ДМФА, хлорангидридов карбоновых кислот и оксалилхлорида. Этому предположению не противоречит полученный результат синтеза альдегида **2** из соединений **1**, оксалилхлорида, CuI в ДМФА без образования бензила **3**. С этой целью эта реакция была проведена смешением отдельно приготовленного реагента **6** с соединениями **1**, CuI и ДМФА. Действительно, в этом случае удается избежать образования бензила **3**. Обработка реакционной смеси водой привела в основном к альдегиду **2** наряду с ареном **4** (схема 5). В идентичных условиях была проведена реакция реагентов **1** с иминем **6** в отсутствие CuI. Имин **6** был приготовлен в одной емкости для его использования, как в предыдущем опыте, так и для реакции в отсутствие CuI с целью сравнения результатов. Как оказалось, альдегид **2** в последнем случае получился в меньшем количестве по отношению к продуктам

Схема 6.



4 и **5**. Сравнение этих результатов свидетельствует о целесообразности использования CuI для синтеза альдегида **2**.

Образование альдегида **2** в качестве основного продукта реакции соединений **1** с заведомо приготовленным реагентом **6** в ДМФА по сравнению с синтезом амина **5** в реакции соединений **1** с бензоилхлоридом в ДМФА [13], видимо, обусловлено проведением последнего процесса в более жестких условиях (60–65°C, 4 ч) и использованием избытка бензоилхлорида.

Увеличение относительного содержания альдегида **2** по сравнению с ареном **4** в реакционной смеси, полученной при взаимодействии реагентов **1** с имином **6** в присутствии CuI, могло быть обусловлено участием в процессе с CuI анионного комплекса ат-типа. Образующийся органокупрат $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Cu}^{\text{I}}]^- \text{ZnCl}^+$ должен обладать большей нуклеофильностью, чем соединение **8** (ср. [21]), что должно приводить к большему содержанию альдегида **2** и уменьшению количества арена **4**. При проведении реакции с увеличением загрузок реагентов **1**, **6** и CuI альдегид **2** синтезирован с выходом 57% (схема 6).

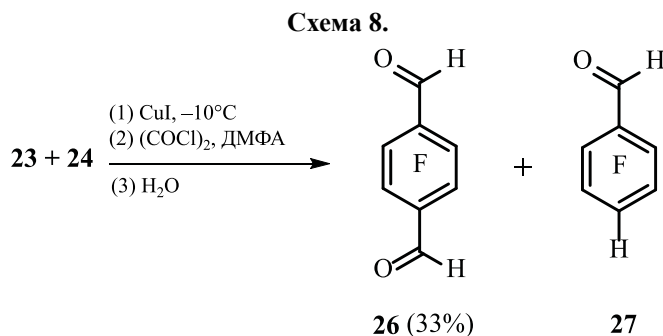
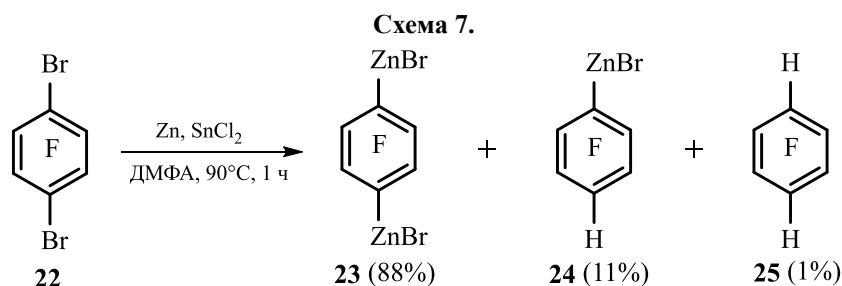
Из соединений 4-(трифторметил)-2,3,5,6-тетрафторфенилцинка **10**, полученных из октафтортолуола, в реакции с **6** в присутствии CuI с выходом 52% был получен 2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифтор-

метил)бензальдегид **11**. Аналогично, соединения 4-циано-2,3,5,6-тетрафторфенилцинка **12** дают в качестве основного продукта 2,3,5,6-тетрафтор-4-формилбензонитрил **13** (схема 6). Более тщательное изучение этой реакции показало наличие в реакционной смеси, кроме альдегида **13**, побочных продуктов – 2,3,5,6-тетрафторбензонитрила **14**, 4,4'-бис(циано)октафторбифенила **15** и *N,N*-диметилбис(4-циано-2,3,5,6-тетрафторфенил)-метанамин **16**.

Аналогичные превращения происходили при взаимодействии соединений нафталин-5-илцинка **17**, полученных из перфториндана, с CuI и реагентом **6**. Перфториндан-5-карбальдегид **18** был получен в качестве основного продукта реакции (схема 6), наряду с 1,1,2,2,3,3,4,5,7-нонафторинданом **19**, перфторбиинданилом **20** и *N,N*-диметилбис(нонафториндан-5-ил)метанамин **21** в качестве побочных продуктов.

Образование продуктов реакции из соединений **10**, **12**, **17**, реагента **6** и CuI можно объяснить с помощью процессов, предложенных выше для аналогичных превращений соединений **1**.

С целью расширения возможностей синтеза полифторароматических альдегидов мы изучили подобные превращения полифторароматических дицинкорганических производных. Недавно было выдвинуто предположение, что при синтезе



тетрафторгидрохинона в качестве промежуточного продукта образуется тетрафтор-*n*-фенилендицинкпроизводное из бистриметилсилилового эфира тетрафтортерефталевой кислоты и ацетата цинка в ДМФА [22]. Нами показано, что 1,4-дибром-2,3,5,6-тетрафторбензол **22** в реакции с Zn в присутствии SnCl₂ в ДМФА при 90°C дает соответствующее дицинкорганическое производное – 2,3,5,6-тетрафторфенил-1,4-дицинкбромид **23** – в качестве основного продукта. В небольших количествах также образуется 2,3,5,6-тетрафторфенилцинкбромид **24**, наряду с 1,2,4,5-тетрафторбензолом **25** (схема 7).

При обработке данной смеси реагентом **6** в присутствии CuI получены 2,3,5,6-тетрафтортерефталевый альдегид **26** и 2,3,5,6-тетрафторбензальдегид **27** (схема 8).

Таким образом, в результате изучения взаимодействия полифторароматических цинкорганических соединений с оксалилхлоридом в ДМФА, показано, что процесс с участием реагента Вильсмайера–Хаака преобладает над прямым взаимодействием оксалилхлорида с цинкорганическим реагентом, приводя к синтезу полифторароматических альдегидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹⁹F и ¹H записаны на приборе Bruker AV-300 (282.4 и 300 МГц соответственно) для реакционных смесей в ДМФА и для чи-

стых соединений в смеси CCl₄–CDCl₃. Спектры ЯМР ¹³C записаны на приборе Bruker DRX 400 (101 МГц) в CDCl₃. ИК и УФ спектры записаны на приборах Bruker Vector 27 FTIR и Agilent Cary 5000 соответственно. Молекулярные массы и элементный состав определены на масс-спектрометре высокого разрешения Thermo Electron Corporation DFS (энергия ионизации – 70 эВ). Для ГХ-МС использовали хроматограф HP 5890 с масс-селективным детектором HP G1801A. Разделение веществ осуществляли с помощью колонки HP-5 (5% бифенила и 95% диметилсилоксана, 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель – гелий, скорость потока – 1 мл/мин, температура колонки – 50–280°C, источника ионов – 173°C. ГХ-Анализ проводили на приборе HP 5890 серии II с колонкой HP-5 (5% бифенила и 95% диметилсилоксана, 30 м × 0.52 мм × 2.6 мкм) и детектором по теплопроводности. Температуры плавления определяли на приборе Electrothermal IA9100.

Все реакции проводили в атмосфере аргона. ДМФА перегоняли в атмосфере аргона над CaH₂ и хранили над молекулярными ситами 4 Å. Цинкорганические соединения **1**, **10**, **12** и **17** получены, как описано нами ранее [17]. Соединения **2** [23–25], **3** [26, 27], **4** [23], **5** [13], **11** [28], **14** [29], **15** [30], **16** [13], **19** [31] и **21** [13] идентифицированы с помощью данных ЯМР ¹H и ¹⁹F.

Для проведения каждого из трех последующих экспериментов по взаимодействию соединений **1** с

оксалилхлоридом в ДМФА готовили раствор соединений **1** (4.52 г, 6 ммоль) в реакции хлорпентафторбензола (3.65 г, 18 ммоль) и Zn пыли (3.53 г, 54 ммоль) в ДМФА (10 мл) по методу [17].

Взаимодействие C_6F_5ZnX ($X = Cl, C_6F_5$) с оксалилхлоридом в присутствии CuI в ДМФА. Раствор соединений **1** (4.52 г, 6 ммоль) смешивали с CuI (0.23 г, 1.2 ммоль). Затем к этой смеси добавляли по каплям при $-10^\circ C$ оксалилхлорид (1.14 г, 9 ммоль). Реакция сопровождалась выделением газа. Согласно ЯМР ^{19}F , реакционная смесь содержала аддукты **7** и **7a** (65%), а также соединения **2** (1%), **3** (11%), **4** (20%) и **5** (2%). Реакционную смесь выливали в воду (50 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (2×20 мл). Органический слой отделяли и сушили $MgSO_4$. Согласно данным ЯМР ^{19}F , смесь содержала соединения **2** (66%), **3** (14%), **4** (16%) и **5** (4%).

Приготовление реагента Вильсмайера–Хаака (6). К охлажденному ДМФА ($-15^\circ C$) добавляли свежеперегранный оксалилхлорид. Реакция сопровождалась выделением газа и образованием белого осадка. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при $-10^\circ C$, затем летучие продукты удаляли в вакууме (~ 2 мм рт. ст.), получая реагент **6**, использованный в дальнейших опытах.

Взаимодействие цинкорганических соединений **1 с реагентом **6**.** а. *В отсутствие CuI.* Раствор соединений **1** (4.52 г, 6 ммоль) по каплям добавляли к реагенту **6**, приготовленному из оксалилхлорида (1.14 г, 9 ммоль) и ДМФА (2 мл), при $-10^\circ C$ в течение 15 мин. Согласно данным ЯМР ^{19}F , реакционная смесь содержала аддукты **7** и **7a** (53%), соединения **2** (1%), **4** (30%) и **5** (16%). Реакционную смесь выливали в воду (50 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (2×20 мл). Органический слой отделяли и сушили $MgSO_4$. Согласно данным ЯМР ^{19}F , смесь содержала соединения **2** (55%), **4** (29%) и **5** (16%). После перегонки с паром и отгонки растворителя в вакууме получили 0.34 г смеси, содержащей, по данным ЯМР ^{19}F , соединения **2** (69%) и **5** (31%).

б. *В присутствии CuI.* Раствор соединений **1** (4.52 г, 6 ммоль) смешивали с CuI (0.23 г, 1.2 ммоль). Полученный раствор по каплям добавляли в течение 15 мин при $-10^\circ C$ к реагенту **6**, приготовленному из оксалилхлорида (1.14 г, 9 ммоль) и ДМФА (2 мл). Согласно данным ЯМР ^{19}F , реак-

ционная смесь содержала аддукты **7** и **7a** (79%), соединения **2** (1%), **4** (19%) и **5** (1%). Аддукты **7** и **7a**. Спектр ЯМР ^{19}F , δ_F , м. д.: -130.8 м (2F, F^{2,6}), -144.3 т. т (1F, F⁴, $^3J_{F_4F_{3,5}} = 21.0$, $^4J_{F_4F_{2,6}} = 6.5$ Гц), -160.0 м (2F, F^{3,5}).

Реакционную смесь выливали в воду (50 мл), экстрагировали CH_2Cl_2 (2×20 мл). Органический слой отделяли и сушили $MgSO_4$. Согласно данным ЯМР ^{19}F , смесь содержала соединения **2** (80%), **4** (19%) и **5** (1%). После перегонки с паром и отгонки растворителя в вакууме получили 0.55 г альдегида **2** с чистотой $\sim 98\%$ (ЯМР ^{19}F).

Пентафторбензальдегид (2). К раствору соединений **1**, полученному из хлорпентафторбензола (40.50 г, 0.2 моль) и Zn пыли (39.22 г, 0.6 моль) в ДМФА (108 мл), добавляли CuI (7.62 г, 40 ммоль). Полученный раствор добавляли по каплям в течение 4.5 ч при $-10^\circ C$ к реагенту **6**, приготовленному из оксалилхлорида (38.8 г, 0.3 моль) и ДМФА (100 мл). Согласно данным ЯМР ^{19}F , реакционная смесь содержала аддукты **7** и **7a** (84%), соединения **4** (4.5%), **5** (10%). Реакционную смесь выливали в воду и перегоняли с паром. Органический слой отделяли и сушили $MgSO_4$. Получили смесь (29.35 г), содержащую, по данным ГХ, соединения **2** (85.4%) (выход 64%), **4** (3.0%), **5** (9.5%), идентифицированные с помощью ЯМР 1H и ^{19}F . Перегонкой в вакууме выделена фракция (15.54 г) с т. кип. $56-58^\circ C$ (~ 14 мм рт. ст.), содержащая (ГХ) 97.8% соединения **2** и фракцию (6.89 г) с т. кип. $58-59^\circ C$ (~ 14 мм рт. ст.) ($59-59.5^\circ C$, 11 мм рт. ст. [24]), содержащую (ГХ) 98.4% соединения **2**. Общий выход соединения **2** составил 57%, бесцветная жидкость. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2930 (C–H), 2889 (C–H), 1715 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 10.23 м (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_F , м. д.: $-145.7 \div -145.5$ м (3F, F⁴ + F^{2,6}), -161.8 м (2F, F^{3,5}). Спектральные данные согласуются с опубликованными ранее [23–25].

2,3,5,6-Тетрафтор-4-(трифторметил)бензальдегид (11). Раствор соединений **10**, полученный из октафтортолуола (11.80 г, 50 ммоль), Zn пыли (9.81 г, 150 ммоль), $SnCl_2$ (0.95 г, 5 ммоль) в ДМФА (27 мл), смешивали с CuI (1.90 г, 10 ммоль) и добавляли по каплям в течение 2.5 ч при $-10^\circ C$ к реагенту **6**, приготовленному из оксалилхлорида (10.15 г, 80 ммоль) и ДМФА (25 мл). Реакционную смесь выливали в воду и перегоняли с паром. Ор-

ганический слой отделяли и сушили MgSO_4 . Получили смесь (9.94 г), содержащую, по данным ГХ, 84.7% соединения **11** (выход 69%). Перегонкой в вакууме получили фракцию (6.39 г) с т. кип. 66–70°C (~14 мм рт. ст.) (т. кип. 52°C, 2 мм рт. ст. [28]) с содержанием (ГХ) соединения **11** 99% (выход 52%), легкоплавкое бесцветное вещество, т. пл. 27–30°C. ИК спектр (CCl_4), ν , cm^{-1} : 2882 (C–H), 1719 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 10.32 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: –57.8 т (3F, CF_3 , $^4J_{\text{CF}_3\text{F}^{3,5}} = 22.0$ Гц), –140.3 м (2F, $\text{F}^{3,5}$), –144.3 м (2F, $\text{F}^{2,6}$). Спектральные данные согласуются с опубликованными данными [28].

2,3,5,6-Тетрафтор-4-формилбензонитрил (13). Раствор соединений **12**, полученный из пентафторбензонитрила (9.65 г, 50 ммоль), Zn пыли (9.81 г, 150 ммоль), SnCl_2 (0.95 г, 5 ммоль) в ДМФА (27 мл), смешивали с CuI (1.90 г, 10 ммоль) и добавляли по каплям в течение 1.5 ч при –10°C к реагенту **6**, приготовленному из оксалилхлорида (10.15 г, 80 ммоль) и ДМФА (25 мл). Согласно данным ЯМР ^{19}F , реакционная смесь содержала аддукты **7** и **7a** (81%) (спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: –129.5 м, –131.2 м), соединения **14** (11%), **15** (2%) и **16** (6%). Реакционную смесь выливали в воду, органический слой промывали водой (100 мл), отделяли и сушили MgSO_4 . Растворитель отгоняли в вакууме, коричневый твердый остаток отделяли фильтрованием. Получили 6.88 г продукта, содержащего, по данным ЯМР ^{19}F и ^1H , 77% альдегида **13** (выход 52%). После колоночной хроматографии на силикагеле (70–230 меш, элюент – CHCl_3) получено 3.91 г (38%) альдегида **13** с чистой 98% (ГХ). Твердое вещество желтого цвета, т. пл. 105–106°C (CHCl_3). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2938 (CH), 2911 (CH), 2253 (C \equiv N), 1701 (C=O), 1654, 1491, 1420, 1395, 1310, 1266, 1089, 997, 909, 807, 629, 492. УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-4}$, л·см $^{-1}$ ·моль $^{-1}$): 201 (0.933), 228 (1.202), 235 (1.202), 292 (0.204). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 10.31 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 99.17 т. т. (C^1 , $^2J_{\text{CF}} = 17.1$, $^3J_{\text{CF}} = 2.9$ Гц), 106.65 т. м. (CN, $^3J_{\text{CF}} = 3.7$ Гц), 119.20 т. (C^4 , $^2J_{\text{CF}} = 9.7$ Гц), 146.47 д. м. (C_{Ar} , $^1J_{\text{CF}} = 265.6$ Гц), 147.40 д. д. д. д. (C_{Ar} , $^1J_{\text{CF}} = 265.6$, $^2J_{\text{CF}} = 15.4$, $^3J_{\text{CF}} = 5.3$, $^4J_{\text{CF}} = 2.2$ Гц), 181.19 м. (CHO). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: –132.8 м (2F, $\text{F}^{3,5}$), –143.9 м (2F, $\text{F}^{2,6}$). Масс-спектр, m/z : 202.9985 [M] $^+$. Найдено, %: C 47.5; H 0.4; F 36.8; N 7.1. $\text{C}_8\text{HF}_4\text{NO}$. Вычислено, %: C 47.3; H 0.5; F 37.4; N 6.9. M 202.9989.

Перфториндан-5-карбальдегид (18). Раствор соединений **17**, полученный из перфториндана (14.90 г, 50 ммоль), Zn пыли (9.81 г, 150 ммоль), SnCl_2 (0.95 г, 5 ммоль) в ДМФА (27 мл), смешивали с CuI (1.90 г, 10 ммоль) и добавляли по каплям в течение 2.5 ч при –10°C к реагенту **6**, приготовленному из оксалилхлорида (10.15 г, 80 ммоль) и ДМФА (25 мл). Согласно данным ЯМР ^{19}F , реакционная смесь содержала аддукты типа **7** и **7a** (76%) [спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: –107.0 м и –105.7 м (2F, F^1 , F^3), –107.6 д. м. (1F, F^4 , $J = 18.0$ Гц), –112.9 уш. д. (1F, F^6 , $J \sim 20.0$ Гц), –128.8 м (2F, F^2), –139.8 т. т. (1F, F^7 , $J \sim 20.0$, $J = 5.5$ Гц)], соединения **19** (9%), **20** (3%) и **21** (12%). Реакционную смесь выливали в воду и перегоняли с паром. Органический слой отделяли и сушили MgSO_4 . Смесь (9.97 г) содержала (ГХ) соединения **18** (78.1%, выход 51%), **19** (8.6%), **20** (3.0%). Перегонка в вакууме дала фракцию (6.24 г) с т. кип. 63–68°C (~4 мм рт. ст.) с содержанием соединения **18** (ГХ) 96% (выход 39%), светло-желтая жидкость. ИК спектр (CCl_4), ν , cm^{-1} : 2879 (C–H), 1722 (C=O), 1649, 1499, 1460, 1383, 1331, 1256, 1205, 1163, 1099, 1040, 999, 941. УФ спектр (гексан), λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-4}$, л·см $^{-1}$ ·моль $^{-1}$): 206 (0.389), 232 (0.166), 278 (0.056). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 10.35 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 112.35 т. квинт (C^2 , $^1J_{\text{CF}} = 276.7$, $^2J_{\text{CF}} = 25.2$ Гц), 113.38 т. т. м. ($\text{C}^{1(3)}$, $^1J_{\text{CF}} = 262.8$, $^2J_{\text{CF}} = 25.7$ Гц), 113.47 т. т. м. ($\text{C}^{3(1)}$, $^1J_{\text{CF}} = 260.1$, $^2J_{\text{CF}} = 25.4$ Гц), 117.08 м, 120.11 т. (C^5 , $^2J_{\text{CF}} = 10.4$ Гц), 126.04 м, 143.91 д. д. д. (C^6 , $^1J_{\text{CF}} = 265.2$, $^2J_{\text{CF}} = 14.6$, $^3J_{\text{CF}} = 5.1$ Гц), 154.11 д. д. д. (C^7 , $^1J_{\text{CF}} = 275.6$, $^2J_{\text{CF}} = 13.2$, $^4J_{\text{CF}} = 3.9$ Гц), 154.91 д. т. (C^4 , $^1J_{\text{CF}} = 274.2$, $^3J_{\text{CF}} = 3.9$ Гц), 181.15 уш. с. (CHO). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: –109.2 м и –108.1 м (2F, F^1 , F^3), –120.4 д. к. (1F, F^4 , $J = 21.9$, $J = 7.6$ Гц), –127.5 д. м. (1F, F^6 , $J = 20.4$ Гц), –131.1 квинтет (2F, F^2 , $J = 3.8$ Гц), –141.4 т. т. (1F, F^7 , $J = 21.2$, $J = 6.8$ Гц). Масс-спектр, m/z : 307.9872 [M] $^+$. Найдено, %: C 39.4; H 0.4; F 55.6. $\text{C}_{10}\text{HF}_9\text{O}$. Вычислено, %: C 39.0; H 0.3; F 55.5. M 307.9878.

Реакция 1,4-дибром-2,3,5,6-тетрафторбензола 22 с Zn. Смесь соединения **22** (1.85 г, 6.0 ммоль), Zn пыли (1.96 г, 30 ммол), SnCl_2 (0.23 г, 1.2 ммоль) и ДМФА (6 мл) нагревали в при перемешивании при 90°C в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь центрифугировали (5000 об/мин, 15 мин), раствор цинкорганических соединений декантиро-

вали и анализировали методом ЯМР ^{19}F . Согласно данным ЯМР ^{19}F , раствор содержал соединения **23** (88%), **24** (11%) и **25** (1%). **2,3,5,6-Тетрафторфенил-1,4-дицинкбромид 23**. Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: -119.3 уш. с (4F, F_{Ar}). **2,3,5,6-Тетрафторфенилцинкбромид 24**. Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: -118.2 м (2F, $F^{2,6}$), -140.3 м (2F, $F^{3,5}$).

2,3,5,6-Тетрафторгереталевый альдегид (26). Раствор цинкорганических соединений, полученный из 1,4-дибром-2,3,5,6-тетрафторбензола **22** (4.46 г, 14.50 ммоль), Zn пыли (5.69 г, 87 ммоль), SnCl_2 (0.55 г, 2.9 ммоль) в ДМФА (14 мл), смешивали с CuI (0.55 г, 2.89 ммоль) и добавляли по каплям в течение 30 мин при -10°C к реагенту **6**, приготовленному из оксалилхлорида (7.36 г, 58 ммоль) и ДМФА (9 мл). Реакционную смесь выливали в воду (150 мл) и экстрагировали CHCl_3 (3×40 мл), экстракт промывали водой (100 мл). Органический слой отделяли, сушили MgSO_4 и анализировали методом ГХ-МС. Согласно анализу, экстракт содержал в основном смесь соединения **26** (ГХ-МС, m/z : 206 $[M]^+$) и **27** (ГХ-МС, m/z : 178 $[M]^+$); идентификация соединения **27** была также осуществлена по данным ЯМР ^{19}F [32]. После удаления растворителя в вакууме остаток (коричневое твердое вещество, 2.25 г) возгоняли при 110°C (4 мм рт. ст.) и получили 0.98 г альдегида **26** (выход 33%). Бесцветные игольчатые кристаллы, т. пл. $130\text{--}132^\circ\text{C}$ (CHCl_3) (т. пл. $131\text{--}132^\circ\text{C}$ [33]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 10.31 с (2H, CHO) [34]. Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: -145.7 (4F, F_{Ar}) [34]. Масс-спектр, m/z : 206 $[M]^+$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования Сибирского отделения РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- The chemistry of organozinc compounds / Eds Z. Rappoport, I. Marek. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. P. 1099.
- Miller A.O., Krasnov V.I., Peters D., Platonov V.E., Miethchen R. // *Tetrahedron Lett.* 2000. Vol. 41. N 20. P. 3817. doi 10.1016/S0040-4039(00)00527-X
- Vinogradov A.S., Krasnov V.I., Platonov V.E. // *Mendeleev Commun.* 2008. Vol. 18. N 4. P. 227. doi 10.1016/j.mencom.2008.07.022
- Виноградов А.С., Краснов В.И., Платонов В.Е. // *ЖОрХ.* 2010. Т. 46. Вып. 3. С. 352; Vinogradov A.S., Krasnov V.I., Platonov V.E. // *Russ. J. Org. Chem.* 2010. Vol. 46. N 3. P. 344. doi 10.1134/S1070428010030073
- Soloshonok V.A. In: *Biomedical Frontiers of Fluorine Chemistry* / Eds I. Ojima, J.R. McCarthy, J.T. Welch. Washington: American Chemical Society, 1996. P. 26.
- Kirk K.L., Nie J.-Y. In: *Biomedical Frontiers of Fluorine Chemistry* / Eds I. Ojima, J.R. McCarthy, J.T. Welch. Washington: American Chemical Society, 1996. P. 312.
- Teixeira R.R., Barbosa L.C.A., Forlani G., Piló-Veloso D., Walkimar de Mesquita Carneiro J. // *J. Agric. Food Chem.* 2008. Vol. 56. N 7. P. 2321. doi 10.1021/jf072964g
- Ota M., Fujii M., Horiguchi T., Otani S., Kojima A., Takahashi Y. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1995. Vol. 272. N 1. P. 167. doi 10.1080/10587259508055285
- Pazitny A., Solcan T., Vegh D. // *J. Fluorine Chem.* 2009. Vol. 130. P. 267. doi 10.1016/j.jfluchem.2008.12.013
- Comprehensive Organic Chemistry. The Synthesis and Reactions of Organic Compounds* / Eds D.H.R. Barton, W.D. Ollis. Oxford: Pergamon Press, 1979. Vol. 1. P. 1118.
- Majid T.N., Knochel P. // *Tetrahedron Lett.* 1990. Vol. 31. N 31. P. 4413. doi 10.1016/S0040-4039(00)97635-4
- Arrieta A., Lecea B., Palomo C. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1987. P. 845. doi 10.1039/P19870000845
- Vinogradov A.S., Krasnov V.I., Platonov V.E. // *Coll. Czech. Chem. Commun.* 2008. Vol. 73. N 12. P. 1623. doi 10.1135/cccc20081623
- Wieland G., Simchen G. // *Lieb. Ann. Chem.* 1985. Vol. 1985. N 11. P. 2178. doi 10.1002/jlac.198519851108
- Krasnov V.I., Platonov V.E. // *J. Fluorine Chem.* 1992. Vol. 58. N 2-3. P. 247. doi 10.1016/S0022-1139(00)80699-5
- Краснов В.И., Платонов В.Е. // *ЖОрХ.* 2000. Т. 36. Вып. 10. С. 1524; Krasnov V.I., Platonov V.E. // *Russ. J. Org. Chem.* 2000. Vol. 36. N 10. P. 1488.
- Виноградов А.С., Краснов В.И., Платонов В.Е. // *ЖОрХ.* 2008. Т. 44. Вып. 1. С. 101; Vinogradov A.S., Krasnov V.I., Platonov V.E. // *Russ. J. Org. Chem.* 2008. Vol. 44. N 1. P. 95. doi 10.1134/S1070428008010119
- DePasquale R.J., Tamborski C. // *J. Org. Chem.* 1969. Vol. 34. N 6. P. 1736. doi 10.1021/jo01258a046
- Coppinger G.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. Vol. 76. N 5. P. 1372. doi 10.1021/ja01634a056
- Кнунянц И.Л., Чебурков Ю.А., Аронов Ю.Е. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1966. № 6. С. 1038.
- Луни А., Чубар Б. *Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии.* М.: Мир, 1991. С. 376.

22. Boyko V.E., Don V.L., Igumnov S.M. // Fluorine Notes. 2019. N 4(125). doi 10.17677/fn20714807.2019.04.01
23. Ando S., Matsuura T. // Magn. Res. Chem. 1995. Vol. 33. N 8. P. 639. doi 10.1002/mrc.1260330805
24. Ворожцов Н.Н., Бархаиш В.А., Иванова Н.Г., Аничкина С.А., Андреевская О.И. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 159. № 1. С. 125.
25. Olah G.A., Mo Y.K. // J. Org. Chem. 1973. Vol. 38. N 15. P. 2682. doi 10.1021/jo00955a023
26. Chambers R.D., Clark M., Spring D.J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1972. P. 2464. doi 10.1039/P19720002464
27. Dua S.S., Jukes A.E., Gilman H. // J. Organomet. Chem. 1968. Vol. 12. N 2. P. 24. doi 10.1016/S0022-328X(00)93842-7
28. Krasnov V.I., Platonov V.E., Beregovaya I.V., Shchegoleva L.N. // Tetrahedron. 1997. Vol. 53. N 5. P. 1797. doi 10.1016/S0040-4020(96)01090-3
29. Tamborski C., Soloski E.J. // J. Org. Chem. 1966. Vol. 31. N 3. P. 746. doi 10.1021/jo01341a023
30. Chapman N.B., Clarke K., Pinder R.M., Sawhney S.N. // J. Chem. Soc. C. 1967. P. 293. doi 10.1039/J39670000293
31. Фурин Г.Г., Малюта Н.Г., Платонов В.Е., Яковсон Г.Г. // ЖОрХ. 1974. Т. 10. С. 830.
32. Lv H., Zhan J.-H., Cai Y.-B., Yu Y., Wang B., Zhang J.-L. // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134. N 39. P. 16216. doi 10.1021/ja305204y
33. Krebs F.C., Jensen T. // J. Fluorine Chem. 2003. Vol. 120. N 1. P. 77. doi 10.1016/S0022-1139(02)00289-0
34. Zhu S., Zhao J., Cai X. // J. Fluorine Chem. 2004. Vol. 125. N 3. P. 451. doi 10.1016/j.jfluchem.2003.11.017

Reactions of Polyfluoroaromatic Organozinc Compounds with Oxalyl Chloride in DMF. Synthesis of Polyfluoroaromatic Aldehydes

A. S. Vinogradov and V. E. Platonov*

Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, 630090 Russia
*e-mail: platonov@nioch.nsc.ru

Received July 17, 2020; revised July 17, 2020; accepted July 27, 2020

The reaction of polyfluoroaromatic organozinc compounds with oxalyl chloride in DMF proceeds with the participation of the Vilsmeier–Haack reagent and the formation of polyfluoroaromatic aldehydes as the major products. The use of CuI makes it possible to increase the yield of the target aldehydes.

Keywords: polyfluoroaromatic organozinc compounds, oxalyl chloride, DMF, Vilsmeier–Haack reagent, polyfluoroaromatic aldehydes