ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 55, № 8, с. 1193–1202

УДК 547.539.1

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ПОЛИФТОРБЕНЗОЦИКЛОБУТЕНОНОВ В СРЕДЕ SbF_5

© 2019 г. Я. В. Зонов[a, b, *], В. М. Карпов[a], Т. В. Меженкова[a]

[a] ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН», 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 9
*e-mail: yzonov@nioch.nsc.ru

[b] ФГАОУ ВО «Новосибирский государственный университет», 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

Поступила в редакцию 28 февраля 2019 г.
После доработки 4 апреля 2019 г.
Принята к публикации 23 апреля 2019 г.

Карбонилирование перфтор-2-R-бензоциклобутенонов (R = F, CF_3, C_2F_5, C_6F_5) в системе CO–SbF_5 сопровождается трансформациями четырехчленного цикла субстрата и приводит к образованию полифторированных производных 1*H*-изохромена. Карбонилирование полифторбензоциклобутенонов происходит также при их образовании в реакции перфтор-2-R-бензоциклобутенов (R = F, CF_3, C_2F_5) с $(CF_3CO)_2O$ или CF_3COOH в среде SbF_5, если процесс проводится в запаянной ампуле.

Ключевые слова: карбонилирование, полифторированный бензоциклобутенон, изохроменон, пятифтористая сурьма.

DOI: 10.1134/S0514749219080081

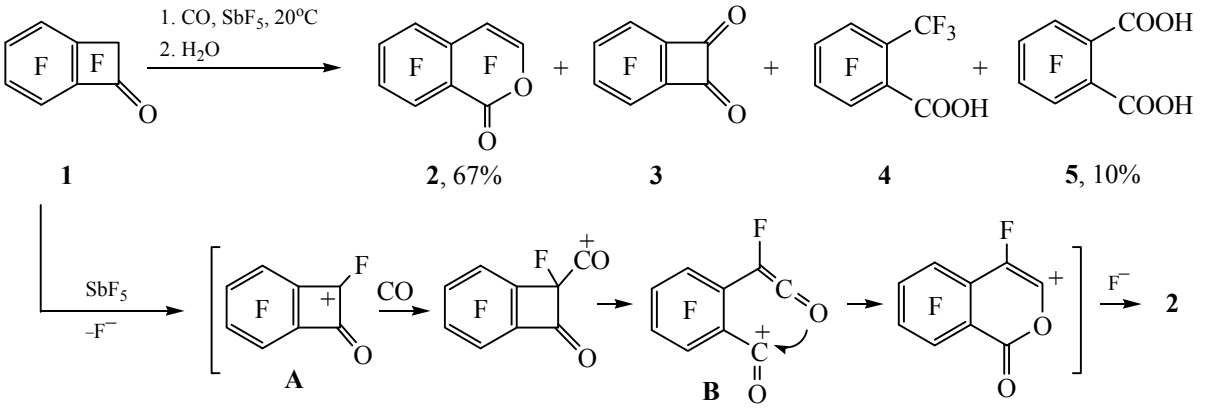
Ранее нами на примере перфторбензоциклобутена и его перфторалкил- и пентафторфенилпроизводных впервые осуществлено карбонилирование перфторорганических соединений окисью углерода в среде SbF_5 [1, 2]. Необратимые превращения четырехчленного кольца в продукте присоединения CO к полифторбензоциклобутенильному катиону способствуют протеканию процесса и приводят к образованию 2-арилалкеновых кислот, производных изохромена и индан-2-она [1, 2]. Реакция распространена также на полифторированные инданы и тетралины, которые в системе CO–SbF_5 присоединяют 1–2 молекулы CO по бензильному положению субстрата с образованием соответствующих карбонилфторидов [3]. До работ [1–3] в литературе была известна лишь обратная реакция – декарбонилирование галогенангидридов фторированных карбоновых кислот под действием кислот Льюиса [4–6]. С целью выяснения возможности карбонилирования функциональных производных полифторбензоциклоалкенов в настоящей работе исследовано поведение ряда перфтор-2-R-бензоциклобутенонов (R = F, CF_3, C_2F_5, C_6F_5) в системе CO–SbF_5.

Показано, что перфторбензоциклобутенон **1** легко реагирует с CO в присутствии SbF_5 при комнатной температуре и атмосферном давлении, при этом, как и в случае полифторированных бензоциклобутенов [1, 2], карбонилирование сопровождается трансформациями четырехчленного цикла и приводит к образованию перфтор-1*H*-изохромен-1-она **2**. Кроме него в смеси, полученной после гидролиза реакционной массы, присутствуют небольшие количества перфторированных бензоциклобутендиона **3**, 2-метилбензойной **4** (соотношение **2**:**3**:**4** = 95:3:2, ЯМР ^{19}F) и фталевой кислот **5** (схема 1).

Превращение кетона **1** в соединение **2**, по-видимому, протекает следующим образом. Из соединения **1** генерируется катион **A**, который присоединяет молекулу CO, затем раскрытие четырехчленного цикла в образующемся ацильном катионе приводит к интермедиату **B**. Гетероциклизация последнего с последующим присоединением аниона фтора дает продукт **2** (схема 1).

Реакция перфтор-2-метилбензоциклобутенона **6** с CO–SbF_5 в аналогичных условиях протекает с

Схема 1.



меньшей скоростью по сравнению с кетоном **1**. Полученная до обработки водой реакционная смесь содержала перфтор-4-метил-1*H*-изохромен-1-он **7** наряду с солями перфтор-(1*H*-изохромен-4-ил)оксометильного **8** и 4-фторкарбонилперфтор-1*H*-изохромен-1-ильного **9** катионов (схема 2). Соединения **7–9** в среде SbF_5 находятся в равновесии друг с другом, что было показано ранее при изучении карбонилирования перфторбензоциклобутена в системе CO–SbF_5 [1].

Гидролиз реакционной массы приводит к смеси, содержащей соединение **7**, перфтор-4-карбокси-1*H*-изохромен **10** и 2-(карбоксиметил)-3,4,5,6-тетрафторбензойную кислоту **11**. Последняя, по всей видимости, образуется из солей катионов **8** и **9** в результате их гидролитических превращений и декарбоксилирования промежуточных продуктов.

Перфтор-2-этилбензоциклобутенон **12** реагирует с CO–SbF_5, давая, в отличие от соединения **6**, лишь один продукт – соль перфтор-3-метил-4-фторкарбонилизохроменильного катиона **13**. Гидролиз реакционной массы приводит к смеси перфторированных 4-фторкарбонил-3-метил- и 4-карбокси-3-метилизохромен-1-онов **14** и **15** (схема 3). Образование катиона **13** в данной реакции, по-видимому, происходит по следующей схеме. В первоначальном продукте карбонилирования **C** происходит раскрытие четырехчленного цикла, приводящее к катиону **D**. Этот катион затем изомеризуется в катион **E**, циклизация которого дает катион **13**.

В отличие от метил- и этилбензоциклобутенонов **6** и **12**, перфтор-2-изопропилбензоцикло-

Схема 2.

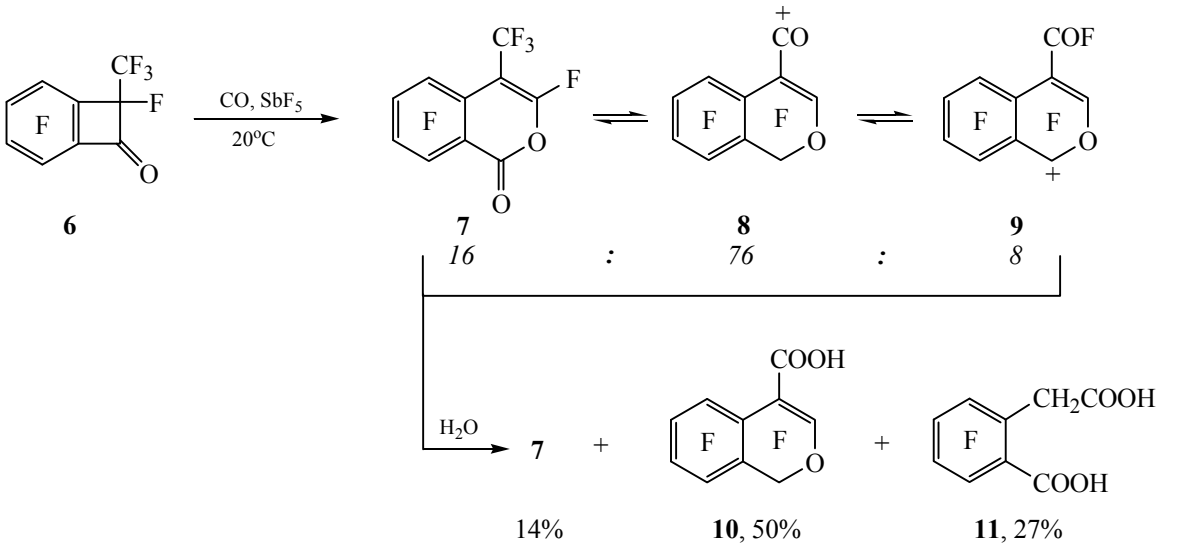
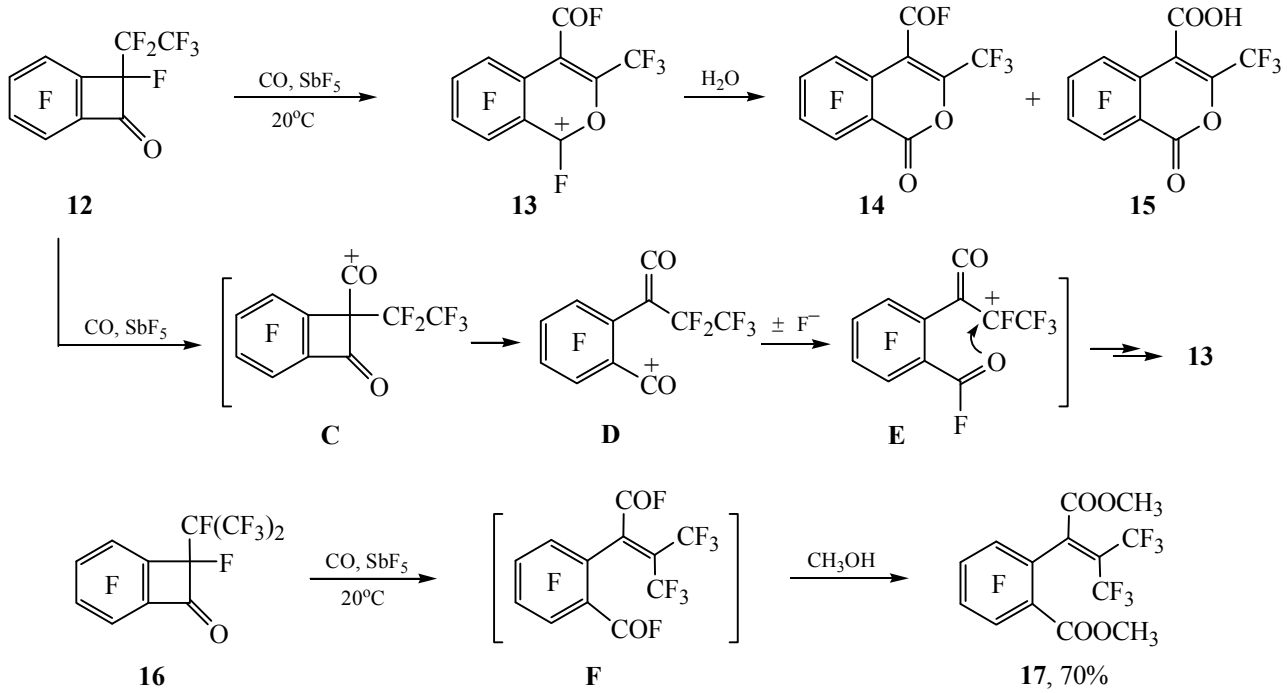


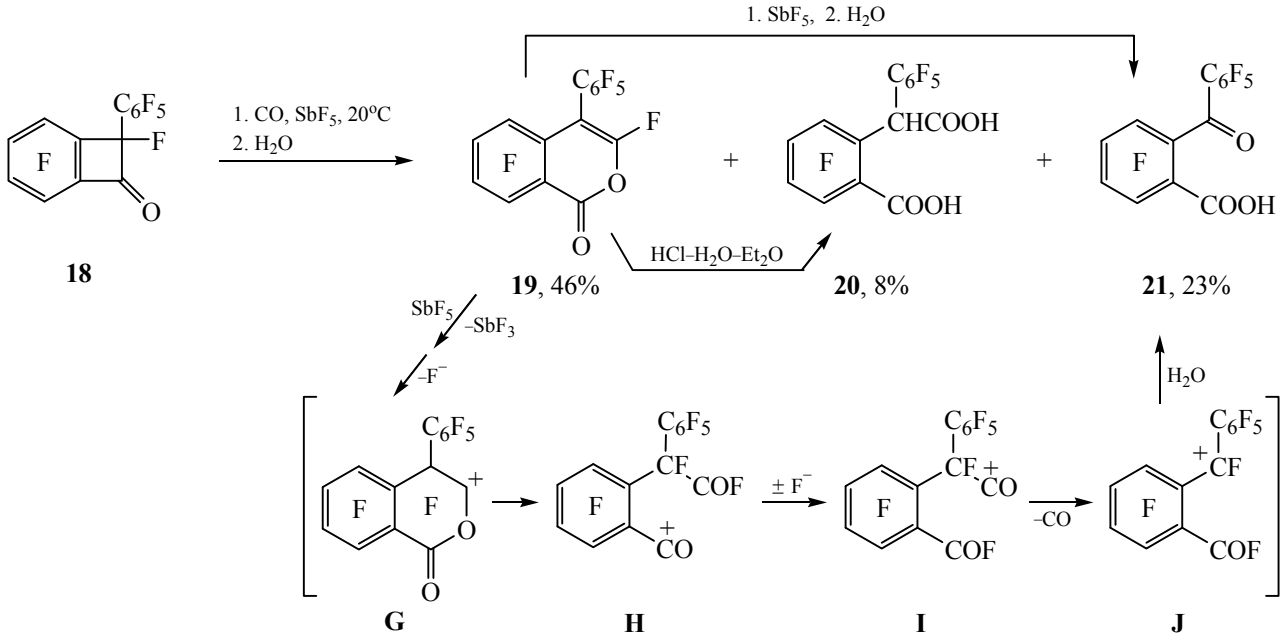
Схема 3.



бутенон **16** в аналогичных условиях дает ациклический продукт. Так, в его реакции с $CO–SbF_5$ после обработки реакционной массы метанолом получается метил-2-[1-метоксикарбонил-2-(трифторметил)трифторпроп-1-енил]-3,4,5,6-тетрафторбензоат **17**, который, по-видимому, является продуктом метанолиза соответствующего фторангидрида **F** (схема 3).

Взаимодействие перфтор-2-фенилбензоциклобутенона **18** с $CO–SbF_5$ при 20°C приводит к преимущественному образованию перфтор-4-фенилизохромен-1-она **19**. Кроме него смесь, полученная после гидролиза реакционной массы, содержит 2-[карбокси(пентафторфенил)метил]-3,4,5,6-тетрафторбензойную и перфтор-2-бензоилбензойную кислоты **20** и **21** (схема 4).

Схема 4.



Отдельно показано, что при гидролизе соединения **19** в кислой среде получается кислота **20**, а при выдерживании смеси соединения **19** с пятифтористой сурьмой при 20°C в течение 20 ч и последующем ее гидролизе образуется кислота **21**. Вероятный путь последнего превращения включает фторирование соединения **19**, затем генерирование катиона **G**, в котором происходит раскрытие шестичленного цикла с образованием катиона **H**. Изомеризация последнего в ацильный катион **I** и его декарбонилирование приводят к диарилметильному катиону **J**, при гидролизе которого получается кислота **21** (схема 4).

Ранее нами был разработан метод получения карбонильных производных полифторированных бензоциклоалкенов, основанный на селективном превращении группы CF_2, находящейся в бензильном положении бензоциклоалкена, в карбонильную под действием CF_3COOH–SbF_5 [7]. Этот метод дает хорошие результаты, в том числе при получении кетонов **1**, **6** и **12** из соответствующих полифторированных бензоциклобутенов.

В данной работе показано, что при проведении реакции в замкнутом сосуде образующиеся полифторированные бензоциклобутеноны подвергаются дальнейшему карбонилированию. Необходимый для этого CO генерируется *in situ*, поскольку в процессе реакции из CF_3COOH получается CF_3COF [7], который под действием SbF_5 разлагается на CO и CF_4 [8].

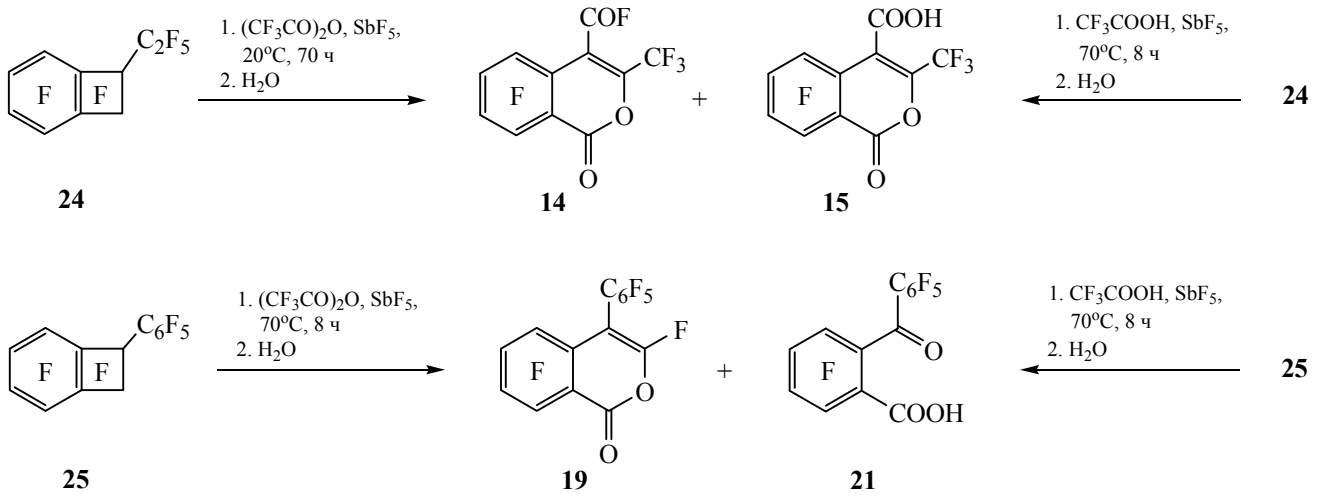
Так, проведение реакции перфтор-1-метилбензоциклобутена **22** с CF_3COOH (1 экв) в среде SbF_5 в запаянной ампуле при 20°C в течение 70 ч и последующий гидролиз реакционной массы приводят к получению смеси соединений **7**, **10** и **11**, которые являются продуктами карбонилирования кетона **6** (схема 5). Однако его полная конверсия в этих условиях не достигается, что, возможно, связано с отсутствием избытка CO сверх стехиометрического количества. Увеличение температуры до 70°C позволяет сократить время реакции, однако полученная смесь также содержит кетон **6** и, кроме того, небольшие количества продукта его изомеризации – перфториндан-1-она **23** [9]. В реакции соединения **22** с 2 экв CF_3COOH в среде SbF_5 при 70°C соединения **7**, **10** и **11** получаются в отсутствие кетона **6**, при этом возрастает доля кислоты **11**. В данном случае нельзя исключить, что дополнительное количество CO образуется в результате взаимодействия избытка CF_3COOH с продуктами карбонилирования кетона **6**.

В настоящей работе показано, что для синтеза кетонов из полифторбензоциклоалкенов вместо CF_3COOH может быть использован ее ангидрид. Так, реакция соединения **22** с $(CF_3CO)_2O$–SbF_5 в открытом сосуде приводит к кетону **6** с хорошим выходом (схема 5). Согласно стехиометрии, при образовании одного моля кетона **6** должно получаться два моля CF_3COF и, соответственно, выделяться два моля CO. Поэтому при проведении реакции соединения **22** с $(CF_3CO)_2O$ (1 экв) в среде SbF_5 в запаянной ампуле и последующем гидролизе реакционной массы получается смесь соединений **7**, **10** и **11** в отсутствие кетона **6**.

Схема 5.

	6	**7**	**10**	**11**	**23**
CF_3COOH					
1 экв, 20°C, 70 ч	26%	41%	8%	10%	–
1.1 экв, 70°C, 8 ч	15%	32%	2%	35%	4%
2 экв, 70°C, 8 ч	–	30%	2%	52%	1%
$(CF_3CO)_2O$					
1 экв, 20°C, 70 ч	–	23%	20%	50%	–
1.2 экв, 20°C, 2 ч, открытый сосуд	87%	–	–	–	–

Схема 6.



Реакция перфтор-1-этилбензоциклобутена **24** с $(CF_3CO)_2O$ в среде SbF_5 в запаянной ампуле при 20°C после гидролиза реакционной массы дает смесь изохроменонов **14** и **15** (схема 6). Эти же соединения образуются при взаимодействии соединения **24** с CF_3COOH–SbF_5 при 70°C. Полученные результаты аналогичны таковым для реакции карбонилирования кетона **12** в системе CO–SbF_5 (схема 3).

Взаимодействие перфтор-1-фенилбензоциклобутена **25** с $(CF_3CO)_2O$ в среде SbF_5 в запаянной ампуле при 70°C и последующий гидролиз реакционной массы приводят к смеси соединения **19** и **21** с преобладанием первого (схема 6). Схожий результат дает взаимодействие соединения **25** с CF_3COOH–SbF_5 при 70°C. Не исключено, что в этих реакциях наряду с кетоном **18** карбонилированию может подвергаться также непрореагировавший фенилбензоциклобутен **25**, взаимодействие которого с CO–SbF_5 при 70°C приводит к продукту **19** [1].

Из перфторбензоциклобутена **26** в системе $(CF_3CO)_2O$–SbF_5 в запаянной ампуле при 20°C, как и из кетона **1** в системе CO–SbF_5 (схема 1), образуется изохроменон **2** наряду с соединениями **3–5** (схема 7) с той лишь разницей, что в этом случае количество примесей **3–5** несколько выше, чем в реакции кетона **1** с CO.

Кроме CF_3COOH и ее ангидрида нами на примере соединения **22** была изучена возможность применения некоторых других карбоновых кислот для получения и карбонилирования полифторбензоциклобутенонов в среде SbF_5. Приемлемые результаты показала HCOOH, которая разлагается при контакте с пятифтористой сурьмой с выделением CO. Так, взаимодействие в запаянной ампуле соединения **22** с HCOOH–SbF_5 дает после гидролиза реакционной массы преимущественно соединения **7** и **11** наряду с небольшим количеством кислоты **10** (схема 8).

Обращает на себя внимание существенное преобладание среди продуктов реакции соединения **7**, доля которого уменьшается при переходе от HCOOH (схема 8) к CF_3COOH и далее к $(CF_3CO)_2O$ (схема 5). Можно предположить, что это связано с количеством HF, образующимся в системе и влияющим на положение равновесия соединений **7–9** (схема 2). Следует отметить, что в реакции соединения **22** с HCOOH получается 2 моля HF на 1 моль кислоты, в реакции с

Схема 7.

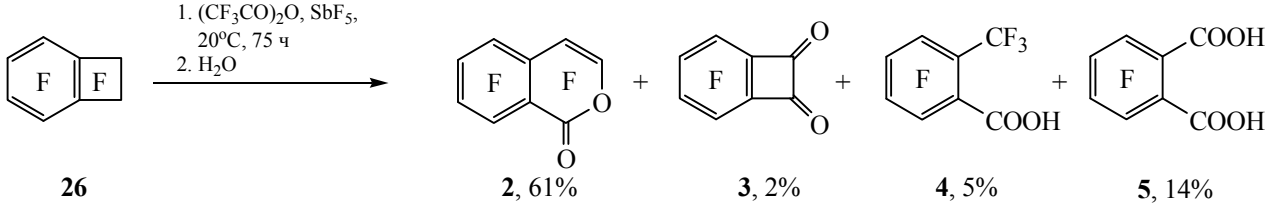
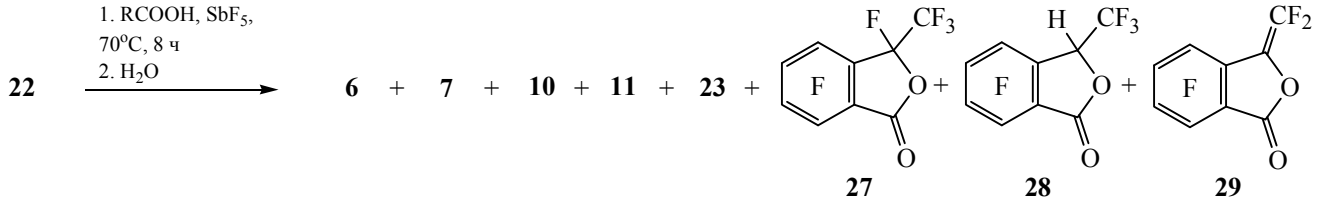


Схема 8.



	6	7	10	11	23	27	28	29
HCOOH, 2 экв	–	60%	4%	20%	–	–	–	–
C_2F_5COOH, 1.9 экв	49%	–	–	10%	31%	5%	–	–
CH_3COOH, 2 экв	31%	–	–	–	31%	11%	11%	5%

CF_3COOH – 1 моль HF, а в реакции с $(CF_3CO)_2O$ HF не образуется.

В отличие от рассмотренных выше примеров, при взаимодействии соединения **22** с C_2F_5COOH–SbF_5 в запаянной ампуле карбонилирование образующегося из соединения **22** кетона **6** даже при 70°C происходило лишь в незначительной степени. Реакционная смесь содержала кетоны **6** и **23**, небольшие количества кислоты **11** и перфтор-3-метилфталида **27** (схема 8).

В реакции соединения **22** с CH_3COOH–SbF_5 при 70°C продуктов соответствующих карбонилированию не было обнаружено вовсе. Реакционная смесь после обработки водой содержала соединения **6**, **23**, перфтор-3-метилфталид **27**, а также 3-трифторметил-4,5,6,7-тетрафторфталид **28** и перфтор-3-метиленфталид **29** (схема 8). Полученные данные, по-видимому, объясняются относительно высокой устойчивостью фторангидридов соответствующих кислот к разложению с выделением CO в сравнении с CF_3COF [5, 8].

Состав и строение полученных соединений установлены на основании данных элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения, спектроскопии ИК и ЯМР ^{19}F, соединения **3** [10], **7**, **11** [11], **8**, **9**, **10**, **19** [1], **13**, **14**, **15** [12], **18**, **21** [13], **4**, **23**, **28**, **29** [14], **27** [15] идентифицированы сравнением их спектров ЯМР ^{19}F со спектрами заведомых образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на спектрометре Bruker Vector 22. Спектры ЯМР ^{19}F и ^{1}H записывали на приборе Bruker AV-300 (282.4 и 300 МГц). Сдвиги приведены в слабое поле от C_6F_6 (^{19}F) и ТМС (^{1}H), внутренний стандарт – C_6F_6, SO_2ClF (262.8 м.д. от C_6F_6) и $CHCl_3$ (7.24 м.д. от ТМС). Элементный состав соединений определяли с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения на приборе Thermo Electron Corporation DFS. Состав реакционных смесей устанавливали на основании данных ЯМР ^{19}F. Для определения выхода ряда соединений по данным ЯМР ^{19}F в качестве количественного внутреннего стандарта использовали $C_6F_5CF_3$.

Взаимодействие перфторбензоциклобутенона (1) с CO–SbF_5. Смесь 0.51 г (2.24 ммоль) соединения **1** и 2.85 г (13.18 ммоль) SbF_5 интенсивно перемешивали в атмосфере CO при 20°C в течение 3 ч, выливали в 5%-ную HCl при 0°C, экстрагировали CH_2Cl_2, затем Et_2O, экстракты сушили $MgSO_4$. Эфирный экстракт содержал, по данным ЯМР ^{19}F, 0.055 г кислоты **5** (выход 10%). Из CH_2Cl_2 экстракта отгоняли растворитель, получали 0.42 г смеси, содержащей ~95% соединений **2**, **3** и **4** в соотношении 95:2:3, которую растворяли в небольшом количестве CH_2Cl_2, промывали насыщенным водным раствором $NaHCO_3$, сушили $MgSO_4$ и переносили на часовое стекло. Получили 0.38 г (выход 67%) соединения **2**, аналитический образец которого (0.23 г) получили перекристаллизацией из гексана с последующей возгонкой в вакууме (90°C, 20 мм рт.ст.).

Перфторизохромен-1-он (2). Т.пл. 130–132°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1795 (C=O), 1728 (C=C), 1513, 1499 (фторированное ароматическое кольцо). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$), δ, м.д.: 62.3 (1F, F^3), 30.9 (1F, F^8), 22.0 (1F, F^6), 17.4 (1F, F^5), 9.6 (1F, F^7), –22.8 (1F, F^4); J_{FF}, Гц: $J_{3,4}$ 8, $J_{3,5}$ 5, $J_{3,6}$ 2.5, $J_{3,7}$ 6.5, $J_{3,8}$ 3.5, $J_{4,5}$ 46, $J_{4,6}$ 1, $J_{4,7}$ 3.5, $J_{4,8}$ 3.5, $J_{5,6}$ 20, $J_{5,7}$ 2.5, $J_{5,8}$ 14.5, $J_{6,7}$ 20.5, $J_{6,8}$ 13.5, $J_{7,8}$ 20. Найдено, %: C 42.45; F 45.09. $[M]^+$ 253.9795. $C_9F_6O_2$. Вычислено, %: C 42.54; F 44.86. *M* 253.9797.

Взаимодействие перфтор-2-метилбензоциклобутенона (6) с CO–SbF_5. Смесь 0.84 г (3.03 ммоль) соединения **6** и 3.94 г (18.18 ммоль) SbF_5 интенсивно перемешивали в атмосфере CO при 20°C в течение 24 ч и записывали спектр ЯМР ^{19}F. В спектре наблюдали сигналы катионов **8** и **9**, а также соединения **7** в соотношении 76:8:16. Раствор выливали в 5%-ную HCl при 0°C, экстрагировали CH_2Cl_2, затем Et_2O, экстракты сушили $MgSO_4$. Эфирный экстракт содержал, по данным ЯМР ^{19}F, 0.21 г кислоты **11** (выход 27%). Из CH_2Cl_2 экстракта отгоняли растворитель, получали 0.62 г смеси, содержащей ~95% соединений **6**, **7**, **10** в соотношении 1:21:78, которую растворяли в небольшом количестве CH_2Cl_2, промывали насыщенным водным раствором $NaHCO_3$, сушили $MgSO_4$ и переносили на часовое стекло. Получили 0.13 г соединения **7** (выход 15%). Водную часть подкисляли HCl, экстрагировали CH_2Cl_2, сушили $MgSO_4$, переносили на часовое стекло, получили 0.46 г (выход 50%) кислоты **10**.

Взаимодействие перфтор-2-этилбензоциклобутенона (12) с CO–SbF_5. Смесь 0.76 г (2.32 ммоль) соединения **12** и 3.23 г (14.93 ммоль) SbF_5 интенсивно перемешивали в атмосфере CO при 20°C в течение 24 ч и записывали спектр ЯМР ^{19}F. В спектре наблюдали сигналы катиона **13**. Раствор выливали в 5%-ную HCl при 0°C, экстрагировали CH_2Cl_2, сушили $MgSO_4$. Отгоняли растворитель, получили 0.74 г смеси соединений **14** и **15** (суммарный выход 96%) в соотношении 60:40.

Взаимодействие перфтор-2-изопропилбензоциклобутенона (16) с CO–SbF_5. Смесь 0.61 г (1.62 ммоль) соединения **16** и 2.49 г (11.51 ммоль) SbF_5 интенсивно перемешивали в атмосфере CO при 20°C в течение 6 ч. Раствор выливали в 30 мл метанола при 0°C, выдерживали при 20°C 10 мин и переносили в 250 мл 5%-ной HCl, экстрагировали CH_2Cl_2, сушили $MgSO_4$. Экстракт содержал соединения **16** и **17** в соотношении 10:90 (ЯМР ^{19}F). Отгоняли растворитель, с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – $CHCl_3$) получили 0.48 г (выход 70%) соединения **17**.

Метил-2-[1-метоксикарбонил-2-(трифторметил)трифторпроп-1-ен-1-ил]-3,4,5,6-тетрафторбензоат (17). Жидкость. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 2957 (C–H), 1753 (C=O), 1516, 1481 (фторированное ароматическое кольцо). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 3.91 с (3H, CH_3), 3.81 с (3H, CH_3). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$), δ, м.д.: 101.5 (3F, CF_3^Z), 101.2 (3F, CF_3^E), 27.7 (1F, F^6), 26.2 (1F, F^3), 14.6 (1F, F^4), 12.2 (1F, F^5); J_{FF}, Гц: $J_{CF3(E),CF3(Z)}$ 8, $J_{CF3(E),3}$ 3, $J_{3,4}$ 21.5, $J_{3,5}$ 5, $J_{3,6}$ 11.5, $J_{4,5}$ 20, $J_{4,6}$ 8.5, $J_{5,6}$ 21.5. Найдено $[M]^+$ 428.0106. $C_{14}H_6F_{10}O_4$. Вычислено M 428.0101.

Взаимодействие перфтор-2-фенилбензоциклобутенона (18) с CO–SbF_5. К 2.29 г (10.59 ммоль) SbF_5 при перемешивании прибавляли по каплям раствор 0.51 г (1.36 ммоль) соединения **18** в 1 мл C_6F_6. Полученную смесь интенсивно перемешивали в атмосфере CO при 20°C в течение 30 ч, выливали в 5%-ную HCl при 0°C, экстрагировали CH_2Cl_2, сушили $MgSO_4$. Отгоняли растворитель и C_6F_6. Получили 0.49 г смеси, содержащей ~85% соединений **19**, **20** и **21** (суммарный выход 77%) в соотношении 60:10:30 (ЯМР ^{19}F).

Гидролиз перфтор-4-фенилизохромен-1-она (19). К раствору 0.49 г (1.22 ммоль) соединения **19** в 7 мл эфира добавляли 7 мл 10%-ной HCl и перемешивали 17 дней. Эфирный слой отделяли, сушили $MgSO_4$, отгоняли растворитель в вакууме. Получили 0.49 г кислоты **20** (выход 95%), аналитический образец которой (0.24 г) получили перекристаллизацией из $CHCl_3$.

2-[Карбокси(пентафторфенил)метил]-3,4,5,6-тетрафторбензойная кислота (20). Т.пл. 152–157°C (разл.). ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1717 (C=O), 1525, 1507, 1484 (фторированное ароматическое кольцо). Спектр ЯМР ^{1}H [$(CD_3)_2CO$], δ, м.д.: 9.1 ш.с (2H, OH), 5.90 с (1H, CH). Спектр ЯМР ^{19}F [$(CD_3)_2CO$], δ, м.д.: 28.2 (1F, F^3), 25.1 (1F, F^6), 23.7 (2F, $F^{орто}$), 10.4 (1F, F^4), 8.7 (1F, F^5), 8.1 (1F, $F^{пара}$), 0.1 (2F, $F^{мета}$); J_{FF}, Гц: $J_{пара,мета}$ 20.5, $J_{пара,орто}$ 2.5, $J_{3,орто}$ 22.5, $J_{3,4}$ 20, $J_{3,5}$ 5.5, $J_{3,6}$ 11, $J_{4,5}$ 20, $J_{4,6}$ 5.5, $J_{5,6}$ 21.5. Найдено $[M]^+$ 417.9889. $C_{15}H_3F_9O_4$. Вычислено M 417.9888.

Взаимодействие перфтор-4-фенилизохромен-1-она (19) со SbF_5. К 1.08 г (4.99 ммоль) SbF_5 добавляли раствор 0.16 г (0.4 ммоль) соединения **19** в 0.3 мл C_6F_6. Полученную смесь выдерживали при 20°C в течение 20 ч, выливали в 5%-ную HCl при 0°C, экстрагировали CH_2Cl_2, сушили $MgSO_4$. Отгоняли растворитель и C_6F_6, получили 0.15 г смеси, содержащей ~90% соединений **19** и **21** в соотношении 30:70.

Взаимодействие перфтор-1-метилбензоциклобутена (22) с $(CF_3CO)_2O$–SbF_5 в открытом сосуде. В стеклянную ампулу с раствором 0.5 г

(1.67 ммоль) соединения **22** в 1.09 г (5 ммоль) SbF_5 помещали стеклянный стаканчик с 0.43 г (2.05 ммоль) $(CF_3CO)_2O$. Чтобы не терять $(CF_3CO)_2O$, ампулу запаивали, переворачивали и смешивали вещества. Затем ампулу сразу вскрывали и продували воздухом. Смесь выдерживали при 20°C в течение 2 ч, переносили в 5%-ную HCl при 0°C, экстрагировали CH_2Cl_2, сушили $MgSO_4$. После отгонки растворителя получили 0.4 г кетона **6** (выход 87%).

Описание экспериментов 1–10, проводимых в запаянных ампулах. В стеклянную ампулу с раствором полифторбензоциклобутена в SbF_5 помещали стеклянный стаканчик с $(CF_3CO)_2O$ или карбоновой кислотой. Ампулу запаивали, переворачивали и смешивали вещества. Затем смесь выдерживали при нужной температуре, вскрывали ампулу, содержимое переносили в 5%-ную HCl при 0°C и экстрагировали сначала CH_2Cl_2, затем Et_2O, экстракты сушили $MgSO_4$.

1. Взаимодействие перфтор-1-метилбензоциклобутена (22) с $(CF_3CO)_2O$–SbF_5. Из 0.61 г (2.05 ммоль) соединения **22**, 2.65 г (12.2 ммоль) SbF_5 и 0.43 г (2.05 ммоль) $(CF_3CO)_2O$ (20°C, 70 ч) получили 0.28 г смеси (из CH_2Cl_2 экстракта), содержащей ~95% соединений **7**, **10** (суммарный выход 43%) в соотношении 53:47. Эфирный экстракт содержал, по данным ЯМР ^{19}F, 0.26 г кислоты **11** (выход 50%).

2. Взаимодействие перфтор-1-метилбензоциклобутена (22) с CF_3COOH–SbF_5. *а*. Из 0.76 г (2.53 ммоль) соединения **22**, 3.29 г (15.2 ммоль) SbF_5 и 0.3 г (2.61 ммоль) CF_3COOH (20°C, 70 ч) получили 0.07 г кислоты **11** (выход 10%) в эфирном экстракте и 0.59 г смеси (из CH_2Cl_2 экстракта), содержащей ~95% соединений **6**, **7** и **10** (суммарный выход 75%) в соотношении 35:55:10.

б. Из 0.67 г (2.23 ммоль) соединения **22**, 2.94 г (13.56 ммоль) SbF_5 и 0.28 г (2.46 ммоль) CF_3COOH (70°C, 8 ч) получили 0.2 г кислоты **11** (выход 35%) в эфирном экстракте и 0.34 г смеси (из CH_2Cl_2 экстракта), содержащей ~95% соединений **6**, **7**, **10** и **23** (суммарный выход 53%) в соотношении 29:60:4:7.

в. Из 0.78 г (2.61 ммоль) соединения **22**, 3.32 г (15.3 ммоль) SbF_5 и 0.6 г (5.24 ммоль) CF_3COOH (70°C, 8 ч) получили 0.34 г кислоты **11** (выход 52%) в эфирном экстракте и 0.33 г смеси (из CH_2Cl_2 экстракта), содержащей ~80% соединений **7**, **10** и **23** (суммарный выход 33%) в соотношении 91:7:2.

3. Взаимодействие перфтор-1-метилбензоциклобутена (22) с HCOOH–SbF_5. Из 0.68 г (2.28 ммоль) соединения **22**, 2.88 г (13.28 ммоль) SbF_5 и 0.21 г (4.61 ммоль) HCOOH (70°C, 8 ч) получили 0.14 г кислоты **11** (выход 24%) в эфирном экстракте и 0.49 г смеси (из CH_2Cl_2 экстракта), содержащей ~90% соединений **7** и **10** (суммарный выход 64%) в соотношении 94:6.

4. Взаимодействие перфтор-1-метилбензоциклобутена (22) с C_2F_5COOH–SbF_5. Из 0.72 г (2.42 ммоль) соединения **22**, 3.07 г (14.17 ммоль) SbF_5 и 0.74 г (4.48 ммоль) C_2F_5COOH (70°C, 8 ч) получили 0.06 г кислоты **11** (выход 10%) в эфирном экстракте и 0.57 г смеси соединений **6**, **23** и **27** (суммарный выход 85%) в соотношении 57:37:6 в CH_2Cl_2 экстракте.

5. Взаимодействие перфтор-1-метилбензоциклобутена (22) с CH_3COOH–SbF_5. Из 0.74 г (2.48 ммоль) соединения **7**, 3.24 г (14.93 ммоль) SbF_5 и 0.3 г (5.05 ммоль) CH_3COOH (70°C, 8 ч) получили 0.6 г смеси соединений **6**, **23**, **27**, **28** и **29** (суммарный выход 88%) в соотношении 35:35:12:12:6 в CH_2Cl_2 экстракте.

6. Взаимодействие перфтор-1-этилбензоциклобутена (24) с $(CF_3CO)_2O$–SbF_5. Из 0.82 г (2.36 ммоль) соединения **24**, 3.1 г (14.32 ммоль) SbF_5 и 0.5 г (2.38 ммоль) $(CF_3CO)_2O$ (20°C 70 ч) получили 0.7 г смеси (из CH_2Cl_2 экстракта) соединений **14** и **15** (суммарный выход 90%) в соотношении 85:15.

7. Взаимодействие перфтор-1-этилбензоциклобутена (24) с CF_3COOH–SbF_5. Из 0.54 г (1.55 ммоль) соединения **24**, 2.03 г (9.37 ммоль) SbF_5 и 0.36 г (3.12 ммоль) CF_3COOH (70°C, 8 ч) получили 0.47 г смеси (из CH_2Cl_2 экстракта) соединений **14** и **15** (суммарный выход 92%) в соотношении 50:50.

8. Взаимодействие перфторбензоциклобутена (26) с $(CF_3CO)_2O$–SbF_5. Из 0.65 г (2.61 ммоль) соединения **26**, 3.38 г (15.57 ммоль) SbF_5 и 0.54 г (2.59 ммоль) $(CF_3CO)_2O$ (20°C 75 ч) получили 0.09 г кислоты **5** (выход 14%) в эфирном экстракте и 0.47 г смеси (из CH_2Cl_2 экстракта), содержащей ~95% соединений **2**, **3** и **4** (суммарный выход 68%) в соотношении 90:3:7.

9. Взаимодействие перфтор-1-фенилбензоциклобутена (25) с $(CF_3CO)_2O$–SbF_5. Из соединения **25**, приготовленного из 0.62 г (2.52 ммоль) соединения **26** и 0.42 г (2.52 ммоль) C_6F_5H в 3.28 г (15.11 ммоль) SbF_5 [16], и 0.56 г (2.64 ммоль) $(CF_3CO)_2O$ (70°C, 8 ч) получали смесь, которую переносили в 5%-ную

HCl при 0°C и экстрагировали смесью CH_2Cl_2–Et_2O (2:1). Экстракт сушили $MgSO_4$, отгоняли растворители. Возгонкой в вакууме (100–150°C, 2 мм рт.ст.) получили 0.98 г смеси, содержащей ~90% соединений **19** и **21** (суммарный выход 88%) в соотношении 60:40.

10. Взаимодействие перфтор-1-фенилбензоциклобутена (25) с CF_3COOH–SbF_5. Аналогично предыдущему эксперименту из 0.51 г (2.06 ммоль) соединения **26**, 0.35 г (2.1 ммоль) C_6F_5H, 2.68 г (12.37 ммоль) SbF_5 и 0.47 г (4.15 ммоль) CF_3COOH (70°C, 8 ч) получали экстракт в CH_2Cl_2, который сушили $MgSO_4$. После отгонки растворителя получили 0.8 г смеси, содержащей ~80% соединений **19** и **21** (суммарный выход 78%) в соотношении 71:29.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E. *J. Fluorine Chem.* **2014**, *162*, 71. doi 10.1016/j.jfluchem.2014.03.008
2. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Rybalova T.V., Gatilov Yu.V., Platonov V.E. *J. Fluorine Chem.* **2016**, *188*, 117. doi 10.1016/j.jfluchem.2016.06.014
3. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E. *J. Fluorine Chem.* **2018**, *214*, 24. doi 10.1016/j.jfluchem.2018.07.014
4. Olah G.A., Schleyer P.v.R., *Carbonium Ions*, *5*, New York: Wiley-Interscience, **1976**.
5. Krespan C.G., Petrov V.A. Chem. Rev. **1996**, *96*, 3269. doi 10.1021/cr941144x
6. Бардин В.В., Фурин Г.Г., Якобсон Г.Г. *ЖОрХ*. **1984**, *20*, 567. [Bardin V.V., Furin G.G., Yakobson G.G. *Russ. J. Org. Chem.* **1984**, *20*, 514.]
7. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E. *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 1058. doi 10.1016/j.jfluchem.2007.05.020
8. Olah G.A., Germain A., Lin H.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5481. doi 10.1021/ja00852a028
9. Зонов Я.В., Карпов В.М., Платонов В.Е. *ЖОрХ*. **2010**, *46*, 1512. [Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 1517.] doi 10.1134/S1070428010100131
10. Платонов В.Е., Сенченко Т.В., Якобсон Г.Г. *ЖОрХ*. **1976**, *12*, 816. [Platonov V.E., Senchenko T.V., Yakobson G.G. *J. Org. Chem. USSR*. **1976**, *12*, 818.]
11. Зонов Я.В., Меженкова Т.В., Карпов В.М., Платонов В.Е. *ЖОрХ*. **2008**, *44*, 1675. [Zonov Ya.V., Mezhenkova T.V., Karpov V.M., Platonov V.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *45*, 1652.] doi 10.1134/S107042800811016X
12. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E. *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 1065. doi 10.1016/j.jfluchem.2007.05.021
13. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E., Rybalova T.V. *J. Fluorine Chem.* **2013**, *145*, 41. doi 10.1016/j.jfluchem.2012.11.004
14. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E., Rybalova T.V., Gatilov Yu.V. *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 1574. doi 10.1016/j.jfluchem.2006.08.006
15. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E. *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 437. doi 10.1016/j.jfluchem.2004.09.035
16. Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е., Синяков В.Р., Щеголева Л.Н. *ЖОрХ*. **2002**, *38*, 1210. [Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E., Sinyakov V.R., Shchegoleva L.N. Russ. *J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 1158.] doi 10.1023/A:1020901526459

Carbonylation of Polyfluorobenzocyclobutenones in SbF_5 Medium

Ya. V. Zonov[a, b, *], V. M. Karpov[a], and T. V. Mezhenkova[a]

[a] *N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, SB RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, pr. Akademika Lavrent'eva 9, *e-mail: yzonov@nioch.nsc.ru*

[b] *Novosibirsk State University, 630090, Russia Novosibirsk, ul. Pirogova 2*

Received January 31, 2018; revised March 6, 2019; accepted March 15, 2019

Carbonylation of perfluoro-2-R-benzocyclobutenones (R = F, CF_3, C_2F_5, C_6F_5) in the CO–SbF_5 system is accompanied by transformations of the four-membered substrate cycle and leads to the formation of polyfluorinated 1*H*-isochromene derivatives. When perfluoro-2-R-benzocyclobutenes (R = F, CF_3, C_2F_5) react with $(CF_3CO)_2O$ or CF_3COOH in SbF_5 medium in a sealed ampoule, polyfluorobenzocyclobutenones are formed and carbonylated under reaction conditions.

Keywords: carbonylation, polyfluorinated benzocyclobutenone, isochromenone, antimony pentafluoride