

УДК 547.539.1

СКЕЛЕТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОДУКТОВ АРИЛИРОВАНИЯ ПЕРФТОР-1,2-ДИЭТИЛБЕНЗОЦИКЛОБУТЕНА ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛАМИ В ПРИСУТСТВИИ SbF_5

© 2020 г. Т. В. Меженкова^{а, *}, В. Р. Синяков^а, В. М. Карпов^а, Я. В. Зонов^{а, б}

^а ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН»,
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9

*e-mail: mtv@nioch.nsc.ru

^б ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»,
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

Поступила в редакцию 21 ноября 2019 г.

После доработки 15 января 2020 г.

Принята к публикации 17 января 2020 г.

Взаимодействие перфтор-1,2-диэтилбензоциклобутена с 1,2,4,5-тетрафторбензолом в среде SbF_5 с последующим гидролизом реакционной смеси приводит к образованию продуктов расширения тетрафторфенильного кольца до семичленного цикла. В реакции с 1,2,3,5-тетрафторбензолом получают соединения, отвечающие раскрытию четырехчленного кольца, а при взаимодействии с 1,2,3,4-тетрафторбензолом наряду с продуктом раскрытия четырехчленного кольца образуются производные перфтор-9,10-диэтилантрацена.

Ключевые слова: перфтор-1,2-диэтилбензоциклобутен, тетрафторбензол, катион, скелетные превращения, пятифтористая сурьма.

DOI: 10.31857/S0514749220030118

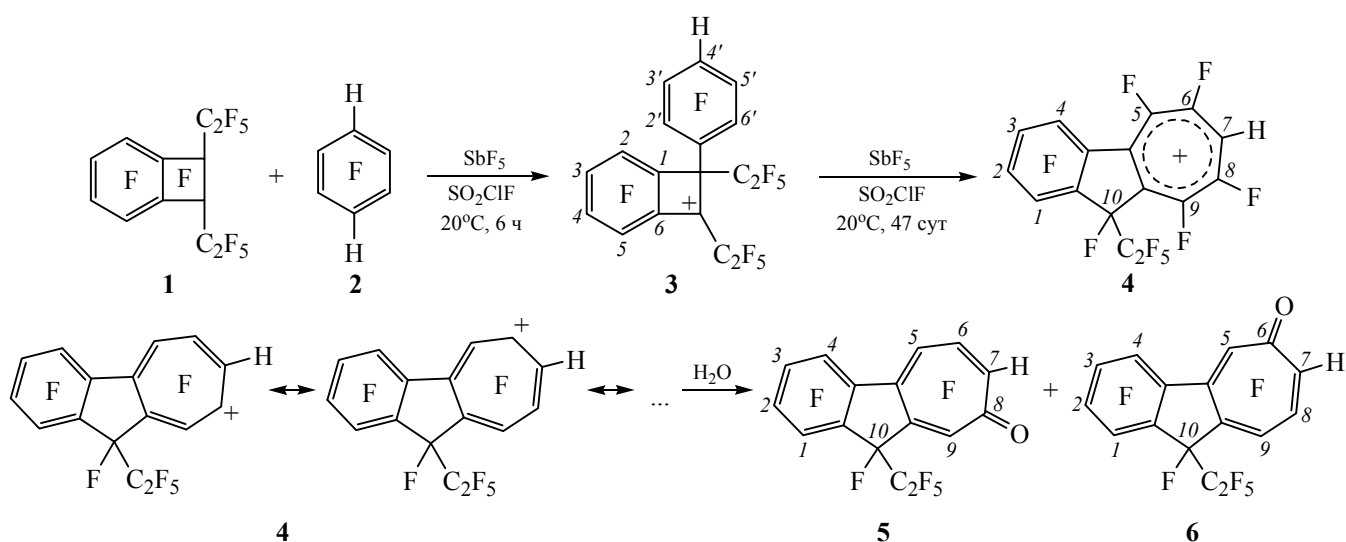
В реакциях перфторированных бензоциклоалкенов (бензоциклобутен, индан, тетралин) и их перфторалкил- и перфторарилпроизводных с кислотами Льюиса могут происходить катионоидные перегруппировки с сокращением, расширением и раскрытием алициклического фрагмента бензоциклоалкена [1, 2]. Перфтор-1,2-диалкил-1-фенилбензоциклобутены с различающимися алкильными группами под действием SbF_5 претерпевают раскрытие четырехчленного цикла, а также его расширение до пятичленного без изменения пентафторфенильной группы [3]. В перфтор-1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутене, образующемся в реакции перфтор-1,2-диэтилбензоциклобутена **1** с C_6F_5H в присутствии пятифтористой сурьмы, наряду с характерным для перфторалкилбензоциклобутенов раскрытием четырехчленного цикла происходит необычная перестройка углеродного скелета субстрата, включающая расширение пентафторбензольного кольца до семичленного цикла [4, 5]. Это единственный пример катионоид-

ного расширения полифторбензольного кольца. С целью выяснения возможности подобных превращений в ряду изомерных 1-(тетрафторфенил)-перфтор-1,2-диэтилбензоциклобутенов в настоящей работе изучена реакция диэтилбензоциклобутена **1** с 1,2,3,4-, 1,2,3,5- и 1,2,4,5-тетрафторбензолами в присутствии SbF_5 .

Показано, что при взаимодействии диэтилбензоциклобутена **1** с 1,2,4,5-тетрафторбензолом **2** в среде SbF_5 с добавлением SO_2ClF происходит арилирование соединения **1**, при этом генерируется 2,3,4,5-тетрафтор-7,8-бис(пентафторэтил)-8-(2,3,5,6-тетрафторфенил)бицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триен-7-ильный катион **3** (схема 1).

Выдерживание раствора соли катиона **3** в SbF_5 – SO_2ClF при 20°C в течение 47 сут приводит к образованию 1,2,3,4,5,6,8,9,10-нонафтор-10-(пентафторэтил)-8,10-дигидробензо[*a*]азулен-8-ильного катиона **4** (данные ЯМР ^{19}F). При гидролизе соли катиона **4** получается смесь 1,2,3,4,5,6,9,10-окта-

Схема 1.



фтор-10-(пентафторэтил)бензо[*a*]азулен-8(10*H*)-она **5** и 1,2,3,4,5,8,9,10-октафтор-10-(пентафторэтил)бензо[*a*]азулен-6(10*H*)-она **6** (схема 1).

Расширение шестичленного ароматического кольца в семичленное в бензоциклобутенильном катионе **3** с одновременным расширением четырехчленного цикла в пятичленный можно представить следующим образом (схема 2).

По-видимому, в результате атаки фенильной группы зарядовым центром катиона **3** образуется фенониевый ион **A**, который изомеризуется в катион **B**, а он, в свою очередь, – в ион **C**. При элиминировании перфторэтильного катиона из иона **C** образуется бензоазулен **D**. Последний фторируется, давая дигидробензоазулен **E**, из

которого в результате отрыва аниона фтора генерируется катион **4**, содержащий два ароматических фрагмента – бензольное кольцо и ион тропилия (о генерировании иона перфторотропилия сообщалось в работе [6]). Гидролиз катиона **4** приводит к кетонам **5** и **6**. Подобные перегруппировки промежуточных карбокатионов с расширением четырехчленного кольца в пятичленное и бензольного кольца в семичленный цикл рассматривались в работе [7] для объяснения образования 1,2,3-трифенилазулена из (2,3-дифенилциклопроп-2-ен-1-ил)дифенилметанола.

При взаимодействии диэтилбензоциклобутена **1** с 1,2,3,4-тетрафторбензолом **7** в среде $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$ генерируется 2,3,4,5-тетрафтор-7,8-бис(пентафтор-

Схема 2.

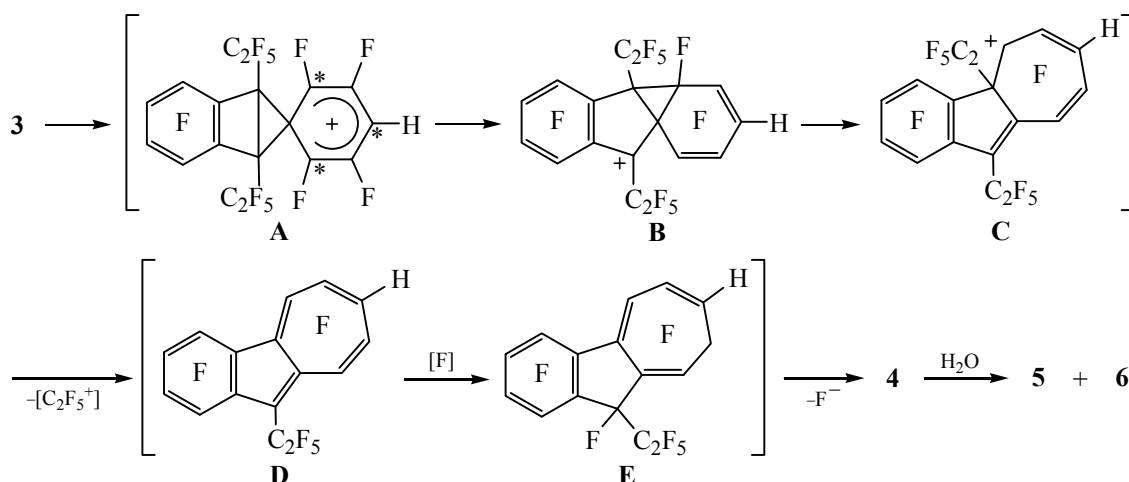
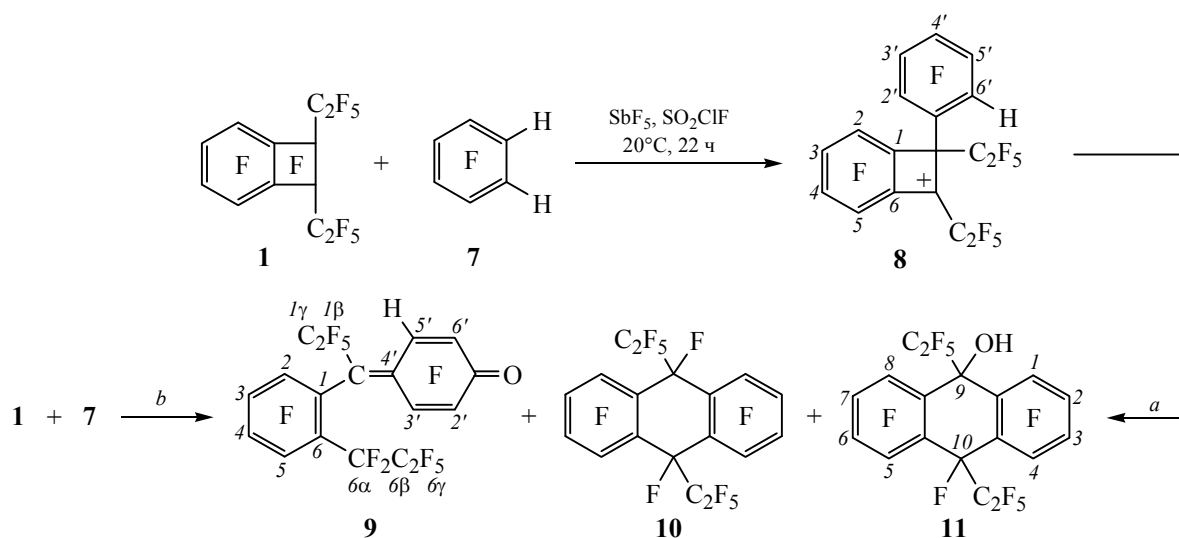


Схема 3.



a. 1. SbF_5 , SO_2ClF , 20°C , 12 сут. 2. H_2O :	43	:	43	:	14
b. 1. SbF_5 , 25°C , 17 сут. 2. H_2O :	38	:	34	:	28

этил)-8-(2,3,4,5-тетрафторфенил)бицикло[4.2.0]-окта-1,3,5-триен-7-ильный катион **8** (схема 3).

Выдерживание раствора соли катиона **8** в SbF_5 - SO_2ClF при 20°C в течение 12 сут с последующим гидролизом реакционной смеси приводит к образованию (4*E*)-2,3,6-трифтор-4-{2,2,3,3,3-пентафтор-1-[2,3,4,5-тетрафтор-6-(гептафторпропил)-фенил]пропилиден}циклогекса-2,5-диен-1-она **9**, перфтор-9,10-диэтил-9,10-дигидроантрацена **10** и перфтор-9,10-диэтил-9,10-дигидроантрацен-9-ола **11** наряду с неидентифицированными примесями. Соединения **9–11** получают также при проведении реакции диэтилбензоциклобутена **1** с тетрафторбензолом **7** в среде SbF_5 в отсутствие SO_2ClF (схема 3).

Образование диенона **9** может быть представлено следующим образом (схема 4). В соединении **8**, по-видимому, происходит раскрытие четырёхчленного цикла по пути 1 с участием бензоциклобутенилэтильного катиона **F**, который изомеризуется в диарилалкильный катион **G**. Последний присоединяет анион фтора и затем фторируется с образованием диарилалкана **H**, из которого генерируются катионы **I** и **J**. Гидролиз иона **J** приводит к продукту **9**. Подобный механизм рассматривался нами ранее для скелетных превращений перфторированных диалкилфенилбензоциклобутенов в среде SbF_5 [3, 5]. При внутримолекулярном электрофильном замещении атома

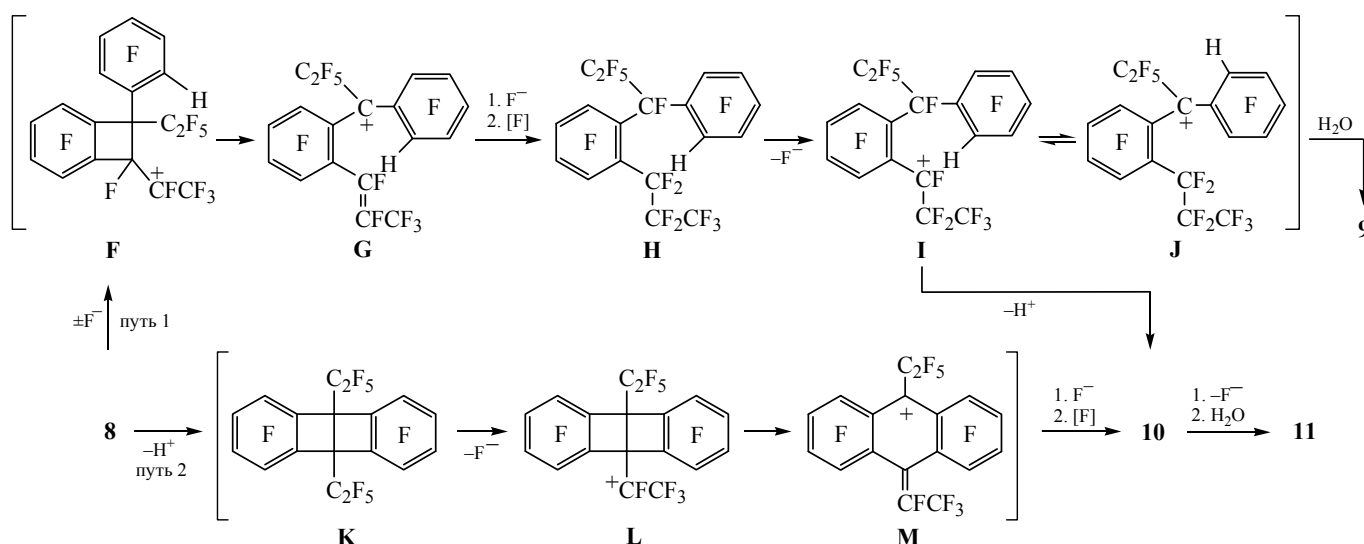
водорода в катионе **I** будет получаться дигидроантрацен **10**.

Протекание превращений катиона **8** по пути 2 (схема 4) также будет приводить к соединению **10**. Так, при внутримолекулярном замещении атома водорода в катионе **8**, по-видимому, образуется соединение **K**. Затем из соединения **K** под действием SbF_5 генерируется катион **L**, в котором происходит характерное для перфторалкилбензоциклобутенов раскрытие четырехчленного цикла с образованием катиона **M**. Присоединение аниона фтора к этому катиону и последующее фторирование дают дигидроантрацен **10**, а при гидролизе генерируемого из него катиона получается спирт **11**.

При алкилировании 1,2,3,5-тетрафторбензола **12** диэтилбензоциклобутеном **1** в среде SbF_5 с добавлением SO_2ClF образуется раствор соли 2,3,4,5-тетрафтор-7,8-бис(пентафторэтил)-8-(2,3,4,6-тетрафторфенил)бицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триен-7-ильного катиона **13** (схема 5).

Выдерживание раствора соли катиона **13** в SbF_5 - SO_2ClF при 20°C в течение 27 сут или проведение реакции диэтилбензоциклобутена **1** с тетрафторбензолом **12** в среде SbF_5 в отсутствие SO_2ClF (25°C , 24 сут) с последующим гидролизом реакционной смеси приводит к образованию (4*E*)-2,3,5-трифтор-4-{2,2,3,3,3-пентафтор-1-[2,3,4,5-тетрафтор-6-(гептафторпропил)фенил]пропилиден}-

Схема 4.



циклогекса-2,5-диен-1-она **14** и (4Z)-2,3,5-трифтор-4-{2,2,3,3,3-пентафтор-1-[2,3,4,5-тетрафтор-6-(гептафторпропил)фенил]пропилиден} циклогекса-2,5-диен-1-она **15** практически в равном соотношении. Продукты, отвечающие расширению шестичленного ароматического кольца в семи-членное, в реакционных смесях не обнаружены.

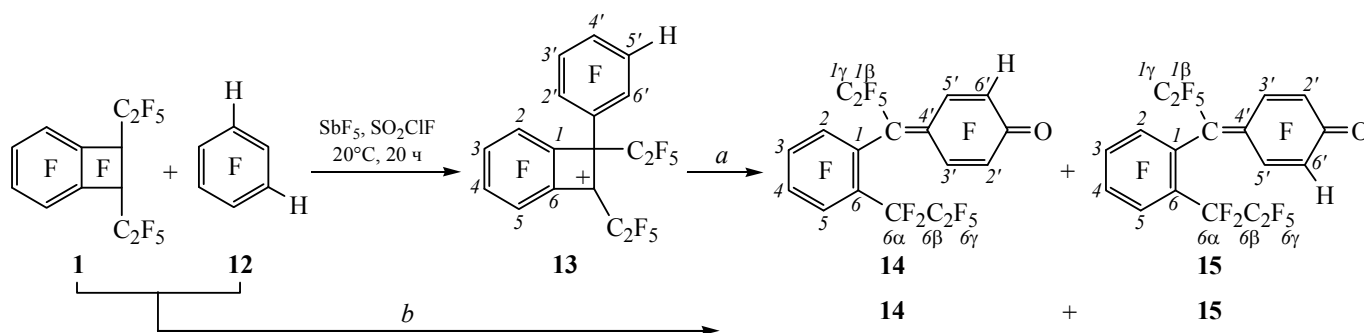
Можно предположить, что при расширении бензольного кольца в катионе **3** лимитирующей стадией процесса является изомеризация катиона **A** в **B** (схема 2), а при подобном расширении бензольного кольца в катионе **13** лимитирующей стадией была бы изомеризация катиона **N** в катионы **O** и/или **P** (схема 6).

Из анализа относительной стабильности катионов **A**, **B**, **N**, **O**, **P** следует, что расширение бензольного кольца в катионе **13** должно быть затруднено по сравнению с катионом **3**. Дейст-

вительно, энергия катиона **N**, по-видимому, ниже энергии катиона **A**, поскольку в катионе **N** атом водорода находится в незаряженном положении, а в **A** – у атома углерода (*), несущего положительный заряд (известно, что в бензолониевых ионах мета-расположенный атом водорода оказывает стабилизирующее, а *para*-расположенный **H** – дестабилизирующее влияние по сравнению с атомом фтора [8, 9]). В то же время катионы **B**, **O**, **P** по энергии должны отличаться значительно меньше, чем **A** и **N**. Следовательно, энергетический барьер для превращения катиона **N** в **O**, **P** будет выше, чем для изомеризации катиона **A** в **B**.

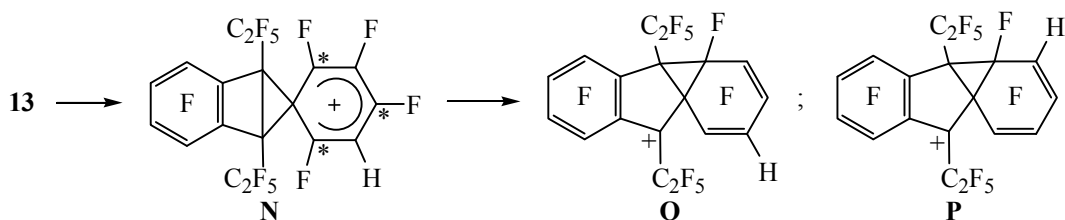
Из подобного анализа относительной стабильности катионов **Q**, **R**, **S**, **T** (схема 7) следует, что раскрытие четырехчленного кольца в катионе **S** должно быть затруднено по сравнению с катионом **Q** (в полифторированных бензильных катионах атом водорода, расположенный в пара-положении,

Схема 5.



a. 1. SbF_5 , SO_2ClF , $20^\circ C$, 27 сут. 2. H_2O ; b. 1. SbF_5 , $25^\circ C$, 24 сут. 2. H_2O

Схема 6.



оказывает дестабилизирующее влияние по сравнению с атомом фтора [10]).

Как результат, реакция соединения **1** с тетрафторбензолом **2** протекает по пути расширения шестичленного ароматического кольца в семичленное (схемы 1, 2), а с тетрафторбензолом **12** – по пути раскрытия четырехчленного цикла, приводящим в конечном итоге к диенам **14** и **15** (схема 5), которое может быть представлено аналогично таковому для катиона **8**, приводящему к диену **9** (путь 1 на схеме 4). Отметим, что соотношение продуктов, отвечающих раскрытию четырехчленного цикла и расширению пентафторбензольного кольца до семичленного в перфтор-1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутене под действием SbF_5 , зависит от условий реакции и может меняться на противоположное [5].

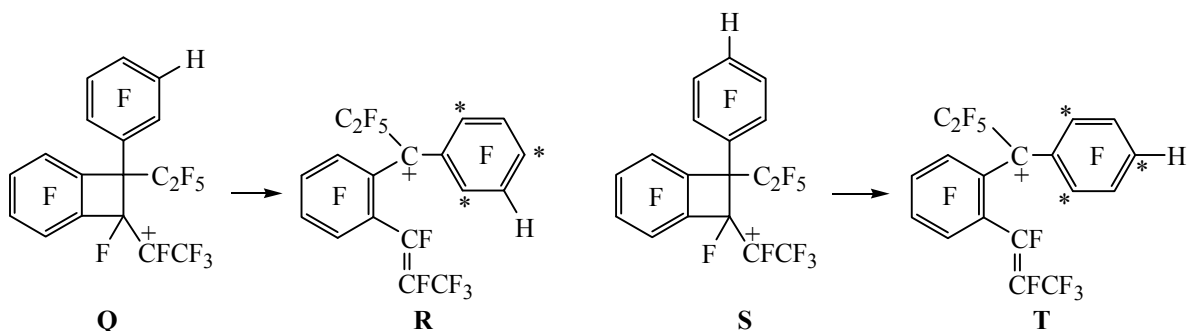
Строение катиона **4** установлено на основании спектра ЯМР ^{19}F и подтверждено структурой продуктов гидролиза. Строение катионов **3**, **8**, **13** установлено на основании сравнительного анализа их спектров ЯМР ^{19}F со спектром перфторированного аналога [5]. Состав и строение соединений **5**, **6**, **9**, **10**, **11**, **14**, **15** установлены на основании данных масс-спектрометрии высокого разрешения и спектров ЯМР ^{19}F . При анализе спектров ЯМР ^{19}F соединений **5**, **6**, **9**, **14**, **15** проводили их сравнение со спектрами соответствующих перфторированных аналогов [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{19}F растворов солей катионов в $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ и спектры ЯМР ^{19}F и ^1H соединений в CDCl_3 записывали на приборе Bruker AV-300 (282.4 и 300 МГц). Сдвиги приведены в слабое поле от C_6F_6 (^{19}F) и ТМС (^1H), внутренний стандарт – C_6F_6 , SO_2ClF (262.8 м.д. от C_6F_6) и CHCl_3 (7.24 м.д. от ТМС), нумерация атомов в соединениях приведена на схемах. 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 и ГЖХ. Анализ методом ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-72 в режиме программирования температуры от 50 до 270°C, колонка 4000×4 мм, с фазой СКТФТ-50 на Chromosorb W (15:100), газ-носитель – гелий, скорость 60 мл/мин.

Взаимодействие перфтор-1,2-диэтилбензоциклобутена (1) с 1,2,4,5-тетрафторбензолом (2). К раствору 0.3 г (0.67 ммоль) соединения **1** в 1.33 г (6.13 ммоль) SbF_5 добавляли 0.1 г (0.67 ммоль) соединения **2**, перемешивали, выдерживали при 20°C 6 ч и добавляли 0.23 г SO_2ClF . Получали раствор соли катиона **3** (данные ЯМР ^{19}F), который выдерживали при 20°C 47 сут и получали раствор соли катиона **4** (данные ЯМР ^{19}F).

Схема 7.



2,3,4,5-Тетрафтор-7,8-бис(пентафторэтил)-8-(2,3,5,6-тетрафторфенил)бицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триен-7-ильный катион (3). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 139.3 (1F, F³), 90.6 (1F, F⁵), 85.2 (3F, CF₃), 83.7 (3F, CF₃), 60.2 (1F, F_A) и 51.3 (1F, F_B, CF₂), 57.8 (1F, F_A) и 52.6 (1F, F_B, CF₂), 52.4 (1F, F²), 38.9 (1F, F⁴), 30.7 (2F, F^{3,5}), 26.4 (2F, F^{2,6}); J_{AB} 291, $J_{\text{A'B'}}$ 282, J_{35} 79, J_{23} 20, J_{34} 20 Гц.

1,2,3,4,5,6,8,9,10-Нонафтор-10-(пентафторэтил)-8,10-дигидробензо[а]азулен-8-ильный катион (4). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 108.5 (1F, F⁶ или F⁸) и 101.5 (1F, F⁶ или F⁸), 91.4 (1F, F⁵), 87.2 (1F, F⁹), 83.9 (3F, CF₃), 52.6 (1F, F⁴), 49.6 (1F, F_A) и 48.7 (1F, F_B, CF₂), 33.7 (1F, F¹ или F²), 32.5 (1F, F¹ или F²), 24.6 (1F, F³), -17.0 (1F, F¹⁰); J_{AB} 281, J_{45} 168 Гц.

Раствор выливали в ледяную воду, экстрагировали CH_2Cl_2 , органический слой сушили MgSO_4 , отгоняли CH_2Cl_2 . Получили 0.33 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F , 70% кетонов **5** и **6** в соотношении 62:38. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюенты – CHCl_3 , затем CH_2Cl_2) выделили 0.05 г смеси соединений **5** и **6** в соотношении 67:33.

1,2,3,4,5,6,9,10-Октафтор-10-(пентафторэтил)-бензо[а]азулен-8(10H)-он (5). Твердая смесь изомеров **5** и **6**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.15. Спектр ЯМР ^{19}F (из спектра смеси изомеров **5** и **6**), δ , м.д.: 81.6 (3F, CF₃), 69.5 (1F, F⁹), 62.1 (1F, F⁶), 59.9 (1F, F⁵), 43.4 (2F, CF₂), 37.8 (1F, F⁴), 27.3 (1F, F¹), 18.3 (1F, F³), 16.9 (1F, F²), -10.3 (1F, F¹⁰); $J_{12} \sim J_{23} \sim J_{34} \sim 20$, J_{13} 8, J_{14} 15.5, J_{24} 9, J_{45} 144, J_{56} 12, J_{57} 8, J_{67} 21, J_{79} 6 Гц. Найдено (смесь изомеров **5** и **6**), %: C 42.12; F 54.15. $[M]^+$ 455.9812. $\text{C}_{16}\text{HF}_{13}\text{O}$. Вычислено, %: C 42.13; F 54.14, M 455.9814.

1,2,3,4,5,8,9,10-Октафтор-10-(пентафторэтил)бензо[а]азулен-6(10H)-он (6). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.20. Спектр ЯМР ^{19}F (из спектра смеси изомеров **5** и **6**), δ , м.д.: 81.5 (3F, CF₃), 74.5 (1F, F⁵), 57.5 (1F, F⁸), 55.3 (1F, F⁹), 43.0 (2F, CF₂), 39.5 (1F, F⁴), 27.1 (1F, F¹), 18.6 (1F, F³), 17.0 (1F, F²), -8.7 (1F, F¹⁰); $J_{12} \sim J_{23} \sim J_{34} \sim 20$, J_{13} 8, J_{14} 16, J_{24} 9, J_{45} 146, J_{59} 26.5, J_{78} 20, J_{89} 14 Гц.

Взаимодействие перфтор-1,2-диэтилбензоциклобутена (1) с 1,2,3,4-тетрафторбензолом (7). а. 0.24 г (0.54 ммоль) соединения **1** растворяли в 1.03 г (4.75 ммоль) SbF_5 , добавляли 0.09 г (0.6 ммоль) соединения **7**, перемешивали, выдерживали при 20°C 4.5 ч, добавляли 0.11 г SO_2ClF , выдер-

живали при 20°C 18 ч, получали раствор соли катиона **8** (спектр ЯМР ^{19}F).

2,3,4,5-Тетрафтор-7,8-бис(пентафторэтил)-8-(2,3,4,5-тетрафторфенил)бицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триен-7-ильный катион (8). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 140.7 (1F, F³), 90.7 (1F, F⁵), 84.7 (3F, CF₃), 84.3 (3F, CF₃), 60.1 (1F, F_A) и 50.8 (1F, F_B, CF₂), 53.3 (2F, CF₂), 51.3 (1F, F²), 39.2 (1F, F⁴), 31.7 (1F, F⁵), 25.8 (1F, F²), 19.4 (1F, F⁴), 15.3 (1F, F³); J_{AB} 280 Гц.

Смесь выдерживали при 20°C 12 сут, переносили в ледяную воду, экстрагировали CH_2Cl_2 , органический слой сушили MgSO_4 , отгоняли CH_2Cl_2 . Получили 0.3 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F , 33% кетона **9**, 33% соединения **10** и 11% соединения **11**.

б. Смесь 0.36 г (0.8 ммоль) соединения **1**, 0.13 г (0.87 ммоль) соединения **7** и 1.56 г (7.2 ммоль) SbF_5 выдерживали при 25°C 17 сут, обрабатывали водой при 0°C, экстрагировали CH_2Cl_2 , органический слой сушили MgSO_4 , отгоняли CH_2Cl_2 . Получили 0.45 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F , 29% кетона **9**, 26% соединения **10** и 21% соединения **11**. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюенты – CCl_4 , затем CHCl_3 , затем CH_2Cl_2) выделяли 0.05 г соединения **10**, 0.045 г кетона **9** и 0.03 г соединения **11**.

(4E)-2,3,6-Трифтор-4-{2,2,3,3,3-пентафтор-1-[2,3,4,5-тетрафтор-6-(гептафторпропил)фенил]-пропилиден}циклогекса-2,5-диен-1-он (9). Вязкая жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.28. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 81.7 (3F, $6\gamma\text{-CF}_3$), 80.3 (3F, $1\gamma\text{-CF}_3$), 59.9 (1F, F_A) и 56.2 (1F, F_B, $6\alpha\text{-CF}_2$), 58.3 (1F, F_A) и 56.2 (1F, F_B, $1\beta\text{-CF}_2$), 42.3 (1F, F⁶), 36.7 (2F, $6\beta\text{-CF}_2$), 33.6 (1F, F³), 31.2 (1F, F⁵), 29.7 (1F, F²), 17.9 (1F, F²), 17.0 (1F, F³), 15.0 (1F, F⁴); J_{AB} 287, $J_{\text{A'B'}}$ 290, $J_{23} \sim J_{34} \sim J_{45} \sim 21$, J_{24} 6, J_{35} 10 Гц. Найдено $[M]^+$ 593.9706. $\text{C}_{18}\text{HF}_{19}\text{O}$. Вычислено M 593.9719.

Перфтор-9,10-диэтил-9,10-дигидроантрацен (10). Т.пл. 128–130°C (гексан- CH_2Cl_2). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 82.7 (6F, 2CF_3), 50.0 (4F, 2CF_2), 30.4 (4F, $F^{1,4,5,8}$), 15.4 (4F, $F^{2,3,6,7}$), 2.4 (2F, $F^{9,10}$). Найдено $[M - \text{C}_2\text{F}_5]^+$ 476.9750. $\text{C}_{16}\text{F}_{15}$. Вычислено M 476.9750.

Перфтор-9,10-диэтил-9,10-дигидроантрацен-9-ол (11). Т.пл. 140–141°C (гексан- CH_2Cl_2). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 83.2 (3F, $9\text{-CF}_2\text{CF}_3$), 83.0 (3F, $10\text{-CF}_2\text{CF}_3$), 52.9 (2F, $9\text{-CF}_2\text{CF}_3$), 48.1 (2F, $10\text{-CF}_2\text{CF}_3$),

30.1 (2F, F^{4,5}), 29.8 (2F, F^{1,8}), 14.4 (2F, F^{2,7}), 13.2 (2F, F^{3,6}), 8.1 (1F, F¹⁰). Найдено $[M - C_2F_5]^+$ 474.9798. C₁₆HF₁₄O. Вычислено M 474.9792.

Взаимодействие перфтор-1,2-диэтилбензолциклобутена (1) с 1,2,3,5-тетрафторбензолом (12). а. 0.23 г (0.51 ммоль) соединения **1** растворяли в 0.97 г (4.47 ммоль) SbF₅, добавляли 0.09 г (0.6 ммоль) соединения **12**, перемешивали, выдерживали при 20°C 5 ч, добавляли 0.14 г SO₂ClF, выдерживали при 20°C 20 ч, получали раствор соли катиона **13** (спектр ЯМР ¹⁹F).

2,3,4,5-Тетрафтор-7,8-бис(пентафторэтил)-8-(2,3,4,6-тетрафторфенил)бицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триен-7-ильный катион (13). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: 138.9 (1F, F³), 90.1 (1F, F⁵), 85.1 (3F, CF₃), 83.7 (3F, CF₃), 59.6 (1F, F_A) и 52.6 (1F, F_B, CF₂), 57.8 (1F, F_A) и 51.2 (1F, F_B, CF₂), 52.8 (1F, F² или F⁶), 52.0 (1F, F² или F⁶), 43.8 (1F, F⁴), 38.6 (1F, F⁴), 34.7 (1F, F²), 3.7 (1F, F³); J_{AB} 289, J_{A'B'} 281, J₃₅ 76 Гц.

Смесь выдерживали при 20°C 27 сут, переносили в ледяную воду, экстрагировали CH₂Cl₂, органический слой сушили MgSO₄, отгоняли CH₂Cl₂. Получили 0.31 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ¹⁹F, 75% кетонов **14** и **15** в соотношении 48:52.

б. Смесь 0.34 г (0.76 ммоль) соединения **1**, 0.13 г (0.87 ммоль) соединения **13** и 1.5 г (6.92 ммоль) SbF₅ выдерживали при 25°C 24 сут, обрабатывали водой при 0°C, экстрагировали CH₂Cl₂, органический слой сушили MgSO₄, отгоняли CH₂Cl₂. Получили 0.46 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ¹⁹F, 94% кетонов **14** и **15** в соотношении 48:52. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюенты – CCl₄, затем CHCl₃) выделяли 0.19 г кетонов **13** и **14** в том же соотношении.

(4E)-2,3,5-Трифтор-4-{2,2,3,3,3-пентафтор-1-[2,3,4,5-тетрафтор-6-(гептафторпропил)фенил]-пропилиден}циклогекса-2,5-диен-1-он (14). Жидкая смесь изомеров **14** и **15**. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 6.30. Спектр ЯМР ¹⁹F (из спектра смеси изомеров **14** и **15**), δ, м.д.: 83.9 д.д (3F, 1γ-CF₃, J 27, 11 Гц), 81.7 (3F, 6γ-CF₃), 67.2 д.д.к.д (1F, F⁵, J 86, 54, 27, 14 Гц), ~62.6 (2F, 1β-CF₂), 58.6 (1F, F_A) и 57.4 (1F, F_B, 6α-CF₂), 37.4 (2F, 6β-CF₂), 31.2 (1F, F³), 31.2 (1F, F³), 29.1 (1F, F²), 17.0 (1F, F³), 16.9 (1F, F²), 14.7 (1F, F⁴); J_{AB} 291, J₂₃ ~ J₃₄ ~ J₄₅ ~ 21, J₂₄ 6, J₃₅ 10, J_{5'6'} 14 Гц. Найдено (смесь изомеров **14** и **15**),

%: C 36.03; F 61.01. $[M]^+$ 593.9716. C₁₈HF₁₉O. Вычислено, %: C 36.39; F 60.75. M 593.9719.

(4Z)-2,3,5-Трифтор-4-{2,2,3,3,3-пентафтор-1-[2,3,4,5-тетрафтор-6-(гептафторпропил)фенил]-пропилиден}циклогекса-2,5-диен-1-он (15). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 6.14. Спектр ЯМР ¹⁹F (из спектра смеси изомеров **14** и **15**), δ, м.д.: 83.6 д.д (3F, 1γ-CF₃, J 26, 11), 81.7 (3F, 6γ-CF₃), 64.7 (1F, F³), ~62.0 (2F, 1β-CF₂), 58.6 (1F, F_A) и 57.4 (1F, F_B, 6α-CF₂), 37.2 (2F, 6β-CF₂), 33.9 д.д.к (1F, F⁵, J 92, 51, 26 Гц), 31.2 (1F, F⁵), 28.9 (1F, F²), 17.9 (1F, F⁶), 16.8 (1F, F³), 14.5 (1F, F⁴); J_{AB} 291, J₂₃ ~ J₃₄ ~ J₄₅ ~ 21, J₂₄ 6, J₃₅ 10, J_{2'3'} 15 Гц.

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. Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е. *Fluorine notes*. **2011**, *6*, 1–2. http://notes.fluorine1.ru/public/2011/6_2011/retro/rusindex.html
2. Политанская Л.В., Селиванова Г.А., Пантелеева Е.В., Третьяков Е.В., Платонов В.Е., Никульшин П.В., Виноградов А.С., Зонов Я.В., Карпов В.М., Меженкова Т.В., Васильев А.В., Колдобский А.Б., Шилова О.С., Морозова С.М., Бургарт Я.В., Щегольков Е.В., Салоутин В.И., Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю., Ненайденко В.Г., Москалик М.Ю., Астахова В.В., Шаинян Б.А., Таболин А.А., Иоффе С.Л., Музалевский В.М., Баленкова Е.С., Шастин А.В., Гютюнов А.А., Бойко В.Э., Игумнов С.М., Дильман А.Д., Адонин Н.Ю., Бардин В.В., Масоуд С.М., Воробьева Д.В., Осипов С.Н., Носова Э.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н., Прима Д.О., Макаров А.Г., Зибарев А.В., Трофимов Б.А., Собенина Л.Н., Беляева К.В., Сосновских В.Я., Обыденнов Д.Л., Усачев С.А. *Усп. хим.* **2019**, *88*, 425–569. [Politanskaya L.V., Selivanova G.A., Panteleeva E.V., Tretyakov E.V., Platonov V.E., Nikul'shin P.V., Vinogradov A.S., Zonov Ya.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Vasilyev A.V., Koldobskii A.B., Shilova O.S., Morozova S.M., Burgart Ya.V.,

- Shchegolkov E.V., Saloutin V.I., Sokolov V.B., Aksinenko A.Yu., Nenajdenko V.G., Moskalik M.Yu., Astakhova V.V., Shainyan B.A., Tabolin A.A., Ioffe S.L., Muzalevskiy V.M., Balenkova E.S., Shastin A.V., Tyutyunov A.A., Boiko V.E., Igumnov S.M., Dilman A.D., Adonin N.Yu., Bardin V.V., Masoud S.M., Vorobyeva D.V., Osipov S.N., Nosova E.V., Lipunova G.N., Charushin V.N., Prima D.O., Makarov A.G., Zibarev A.V., Trofimov B.A., Sobenina L.N., Belyaeva K.V., Sosnovskikh V.Ya., Obydenov D.L., Usachev S.A. *Russ. Chem. Rev.* **2019**, *88*, 425–569.] doi 10.1070/RCR4871
3. Меженкова Т.В., Синяков В.Р., Карпов В.М., Платонов В.Е. *ЖОрХ.* **2013**, *49*, 1476–1487. [Mezhenkova T.V., Sinyakov V.R., Karpov V.M., Platonov V.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, *49*, 1454–1465.] doi 10.1134/S1070428013100096
4. Mezhenkova T.V., Sinyakov V.R., Karpov V.M., Platonov V.E., Rybalova T.V., Gatilov Yu.V. *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129*, 64–67. doi 10.1016/j.jfluchem.2007.09.005
5. Меженкова Т.В., Синяков В.Р., Карпов В.М., Платонов В.Е. *ЖОрХ.* **2012**, *48*, 531–537. [Mezhenkova T.V., Sinyakov V.R., Karpov V.M., Platonov V.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, *48*, 529–535.] doi 10.1134/S1070428012040112
6. Dailey W.P., Lemal D.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1169–1170.
7. Breslow R., Battiste M. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3626–3628.
8. Штарк А.А., Штейнгарц В.Д. *ЖОрХ.* **1977**, *13*, 1662.
9. Штейнгарц В.Д. *Усп. хим.* **1981**, *50*, 1407–1420. [Shteingarts V.D. *Russ. Chem. Rev.* **1981**, *50*, 735–748.] doi 10.1070/RC1981v050n08ABEH002669
10. Pozdnyakovich Yu.V., Shteingarts V.D. *J. Fluorine Chem.* **1974**, *4*, 283–296. doi 10.1016/S0022-1139(00)80865-9

Skeletal Transformations of Arylation Products of Perfluoro-1,2-diethylbenzocyclobutene with Tetrafluorobenzenes in the Presence of SbF₅

T. V. Mezhenkova^{a,*}, V. R. Sinyakov^a, V. M. Karpov^a, and Ya. V. Zonov^{a,b}

^a *Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 630090, Russia, Novosibirsk, pr. Akademika Lavrent'eva 9*

*e-mail: mtv@nioch.nsc.ru

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

Received November 21, 2019; revised January 15, 2020; accepted January 17, 2020

The interaction of perfluoro-1,2-diethylbenzocyclobutene with 1,2,4,5-tetrafluorobenzene in SbF₅ medium followed by hydrolysis of the reaction mixture leads to the products of the expansion of the tetrafluorophenyl ring to the seven-membered one. In the reaction with 1,2,3,5-tetrafluorobenzene, four-membered ring opening products are obtained, and in the reaction with 1,2,3,4-tetrafluorobenzene perfluoro-9,10-diethylantracene derivatives along with the four-membered ring opening product are formed.

Keywords: perfluoro-1,2-diethylbenzocyclobutene, tetrafluorobenzene, cation, skeletal transformations, antimony pentafluoride