

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРФТОРБЕНЗОЦИКЛОБУТЕНА С ИЗОМЕРНЫМИ ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛАМИ В СРЕДЕ SbF_5

© 2021 г. Т. В. Меженкова^{a, *}, В. В. Комаров^{a, b}, В. М. Карпов^a, В. Р. Синяков^a,
Я. В. Зонов^a, В. И. Краснов^a

^a ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН»,
Россия, 630090 Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9
*e-mail: mtv@nioch.nsc.ru

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

Поступила в редакцию 10.03.2021 г.

После доработки 21.03.2021 г.

Принята к публикации 23.03.2021 г.

При взаимодействии перфторбензоциклобутена (1 моль) с изомерными тетрафторбензолами (2 моль) в среде SbF_5 после обработки реакционных смесей HF образуются соответствующие 1,2-бис(тетрафторфенил)перфторбензоциклобутены, а после гидролиза реакционных смесей – (3,4,5,6-тетрафторбензол-1,2-диил)бис[(тетрафторфенил)метаноны]. Наряду с ними, в реакциях с 1,2,4,5- и 1,2,3,4-тетрафторбензолами получают 4,5,6,7-тетрафтор-1,3,3-трис(тетрафторфенил)-1,3-дигидро-2-бензофуран-1-олы, а при взаимодействии с 1,2,3,4-тетрафторбензолом образуется также {2-[бис(2,3,4,5-тетрафторфенил)-метил]-3,4,5,6-тетрафторфенил}(2,3,4,5-тетрафторфенил)метанон.

Ключевые слова: перфторбензоциклобутен, тетрафторбензол, катион, скелетные превращения, пятифтористая сурьма

DOI: 10.31857/S0514749221080048

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в перфтор-1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутене, образующемся в реакции перфтор-1,2-диэтилбензоциклобутена с C_6F_5H в присутствии пятифтористой сурьмы, наряду с характерным для перфторалкилбензоциклобутенов катионоидным раскрытием четырехчленного цикла, происходит необычное расширение пентафторбензольного кольца до семичленного цикла [1, 2]. Направление катионоидных скелетных превращений продуктов арилирования перфтор-1,2-диэтилбензоциклобутена тетрафторбензолами зависит от строения тетрафторбензола. Так, взаимодействие с 1,2,4,5-тетрафторбензолом в среде SbF_5 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, образуется перфтор-9,10-диэтил-9,10-дигидроантрацен и его 9-гидроксипроизводное [3]. При взаимодействии перфторбензоциклобутена (**1**) с избытком пентафторбензола в SbF_5 и последующей обработке реакционной смеси водой получается перфтор-1,3,3-трифенил-1,3-дигидро-2-бензофуран-1-ол в результате скелетных превращений образующегося в реакции перфтор-1,1,2-трифенилбензоциклобутена, а также продукты гидролиза последнего [4]. С целью исследования взаимодействия перфторбензоциклобутена (**1**) с другими полифторбензолами в настоящей работе изучена

его реакция с тетрафторбензолами в присутствии SbF_5 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при взаимодействии соединения **1** с 1,2,3,5-тетрафторбензолом (**2**) (соотношение соединений **1:2** = 1:1) в среде SbF_5 при 26°C с последующим гидролизом реакционной смеси образуется 1-(2,3,4,6-тетрафторфенил)перфторбензоциклобутен-1-ол (**3**). В отдельном эксперименте показано, что из соединения **1** и тетрафторбензола **2** в SbF_5 генерируется 7-(2,3,4,6-тетрафторфенил)-перфторбицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триен-7-ильный катион (**4**), гидролиз которого приводит к спирту **3** (схема 1).

Нагревание соединения **1** с тетрафторбензолом **2** (в соотношении 1:2) в SbF_5 при $50\text{--}55^\circ\text{C}$ с последующим гидролизом реакционной смеси приво-

дит к образованию (3,4,5,6-тетрафторбензол-1,2-диил)-бис[(2,3,4,6-тетрафторфенил)метанона] (**5**). Кроме того, обнаружено незначительное количество 4,5,6,7-тетрафтор-1,3-бис(2,3,4,6-тетрафторфенил)-2-бензофурана (**6**) (схема 1).

При обработке реакционной смеси, полученной в аналогичных условиях из соединений **1** и **2**, реагентом Ола (HF-Py), а затем водой образуется смесь 1-(2,3,4,6-тетрафторфенил)перфторбензоциклобутена (**7**) и 1,2-бис(2,3,4,6-тетрафторфенил)перфторбензоциклобутена (**8**) в виде смеси *цис, транс*-изомеров (схема 1).

В реакции соединения **1** с 1,2,4,5-тетрафторбензолом (**9**) (**1:9** = 1:1) в пятифтористой сурьме при 26°C с последующим гидролизом образующейся смеси получается 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)перфторбензоциклобутен-1-ол (**10**). В отдель-

Схема 1

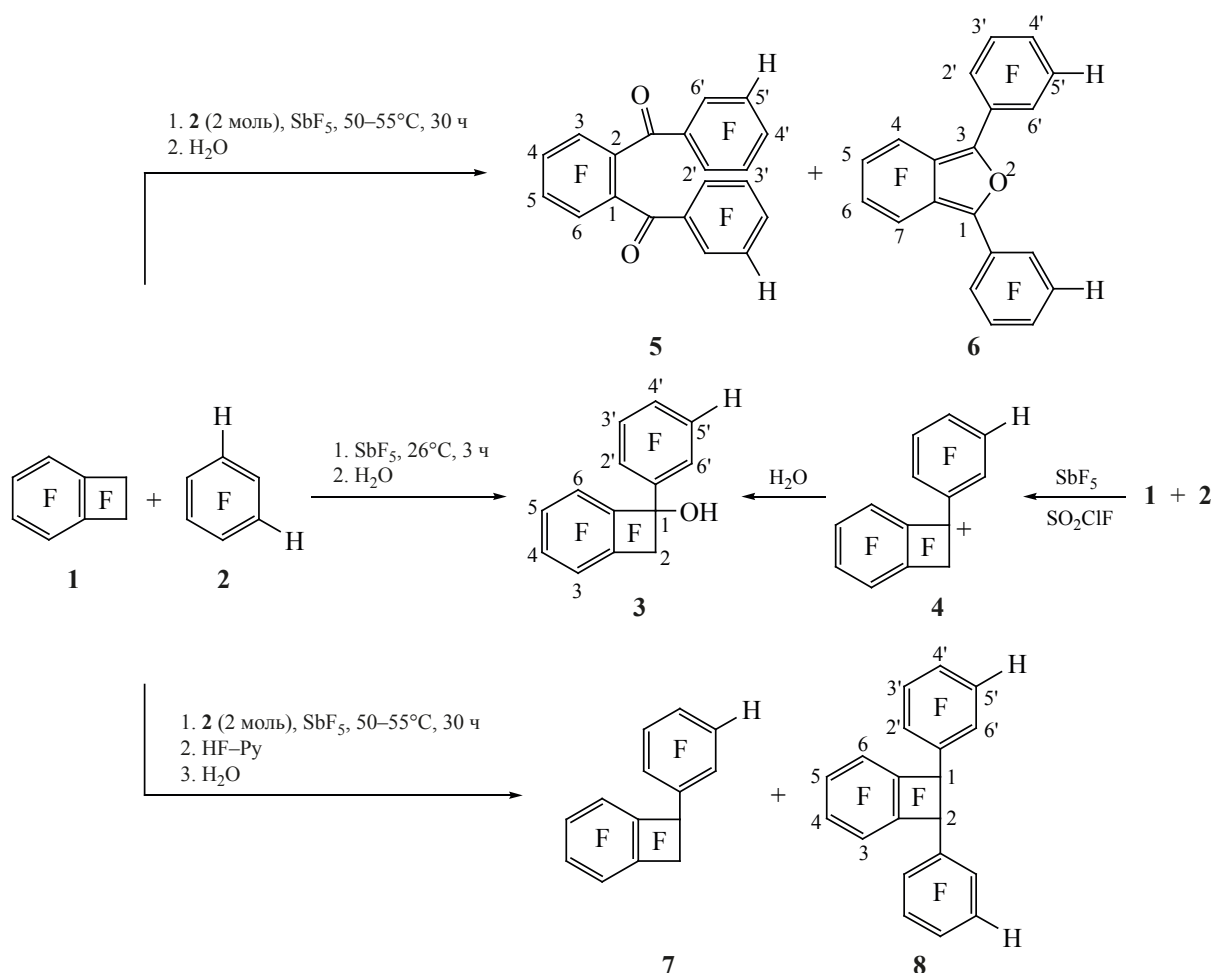
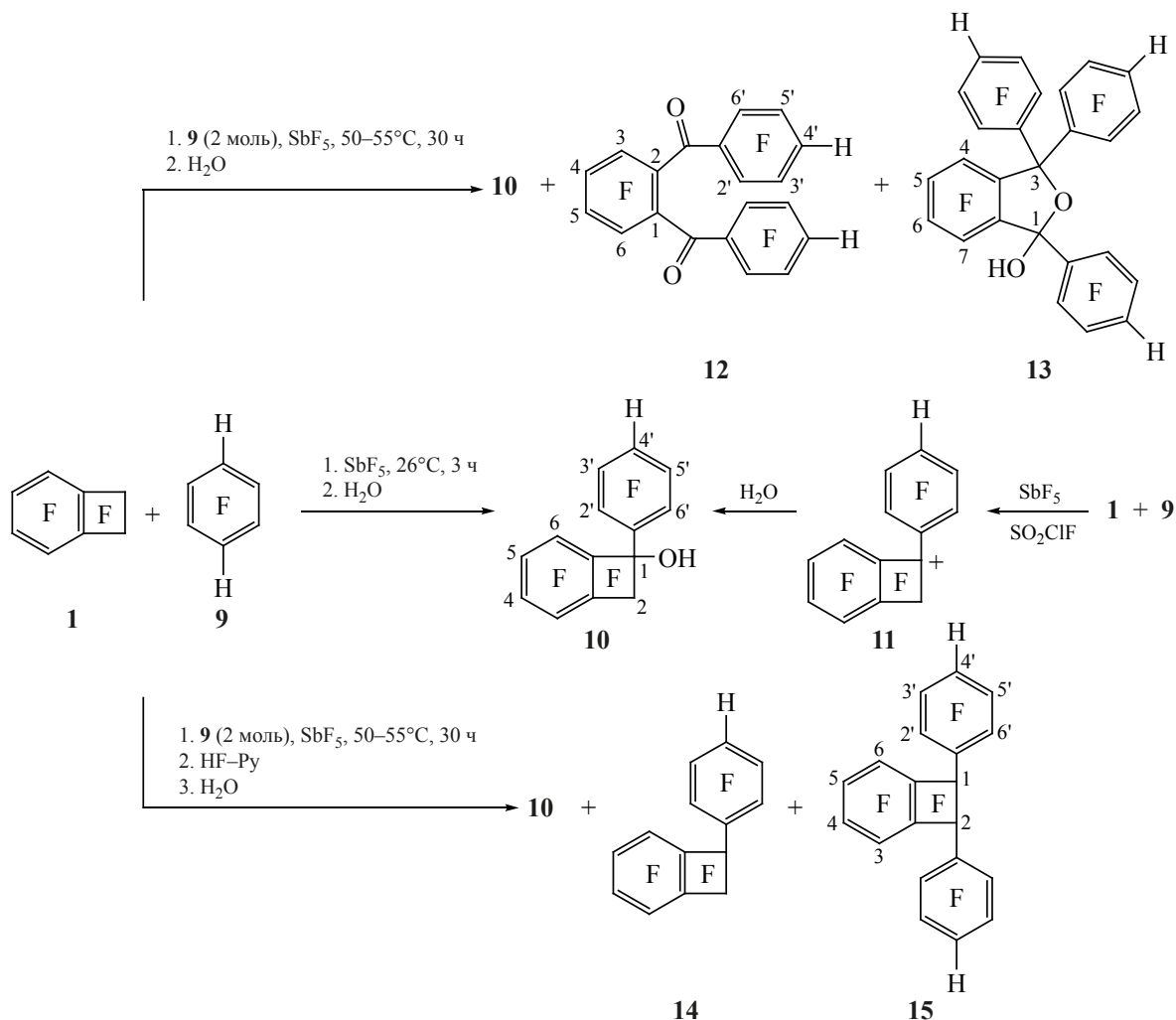


Схема 2



ном эксперименте показано, что из соединения **1** и тетрафторбензола **9** в SbF_5 генерируется 7-(2,3,5,6-тетрафторфенил)перфторбицикло[4.2.0]-окта-1,3,5-триен-7-ильный катион (**11**), гидролиз которого дает гидроксипроизводное **10** (схема 2).

Нагревание соединения **1** с двукратным количеством тетрафторбензола **9** в SbF_5 при 50–55°C с последующим гидролизом реакционной смеси приводит к образованию (3,4,5,6-тетрафторбензол-1,2-диил)бис[(2,3,5,6-тетрафторфенил)метанола] (**12**), наряду с 4,5,6,7-тетрафтор-1,3,3-трис-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-1,3-дигидро-2-бензофуран-1-олом (**13**) и спиртом **10** (схема 2).

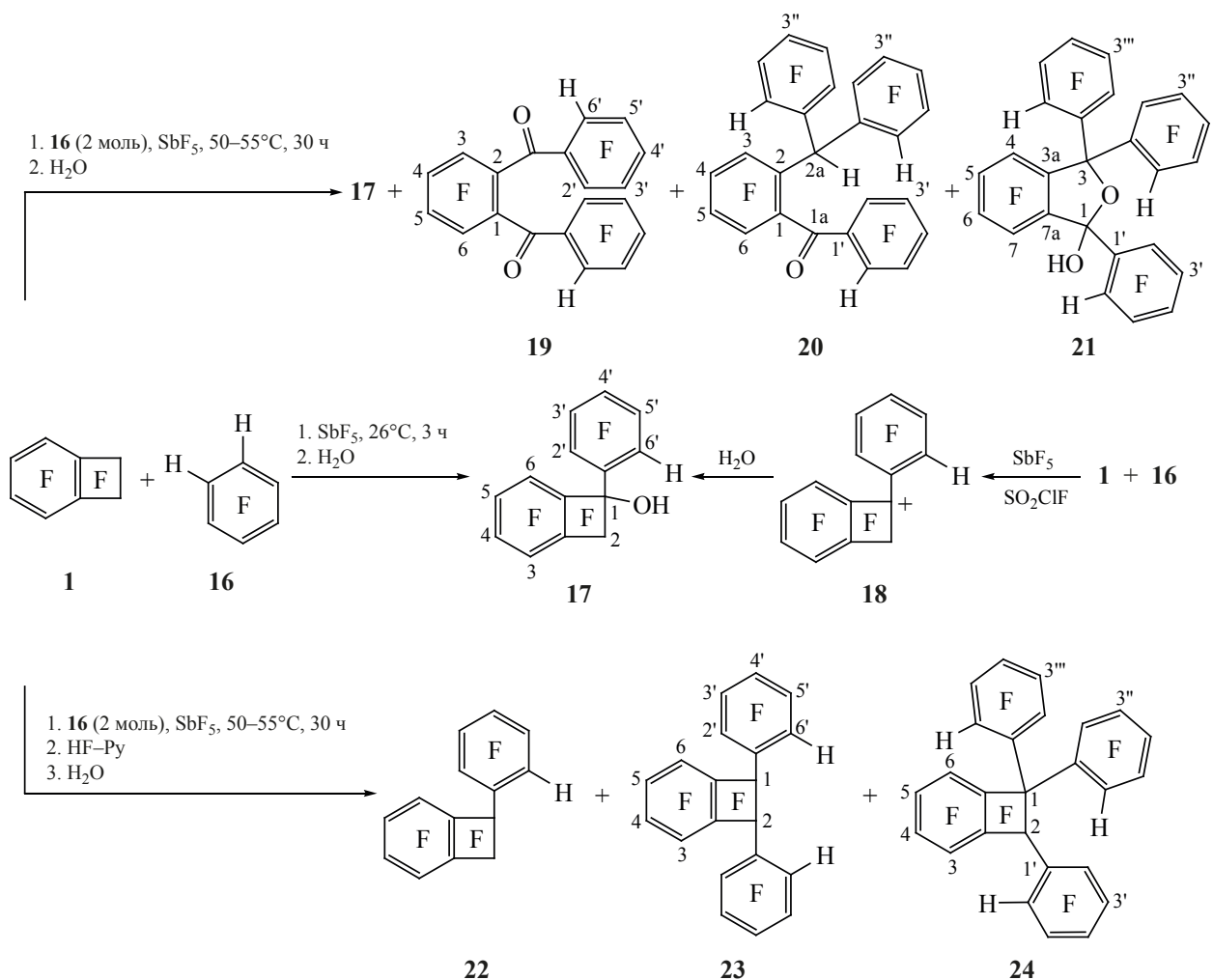
При обработке реакционной смеси, полученной в аналогичных условиях из соединений **1** и **9**, реагентом Ола, а затем водой образуются

1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)перфторбензоциклобутен (**14**) и 1,2-бис(2,3,5,6-тетрафторфенил)перфторбензоциклобутен (**15**), а также спирт **10** (схема 2).

При взаимодействии соединения **1** с эквимольным количеством 1,2,3,4-тетрафторбензола (**16**) в среде SbF_5 при 26°C с последующим гидролизом реакционной смеси образуется 1-(2,3,4,5-тетрафторфенил)перфторбензоциклобутен-1-ол (**17**). В отдельном эксперименте показано, что из соединения **1** и тетрафторбензола **16** в SbF_5 генерируется 7-(2,3,4,5-тетрафторфенил)перфторбицикло[4.2.0]-окта-1,3,5-триен-7-ильный катион (**18**), гидролиз которого приводит к спирту **17** (схема 3).

Нагревание соединения **1** с тетрафторбензолом **16** (1:16 = 1:2) в SbF_5 при 50–55°C с после-

Схема 3



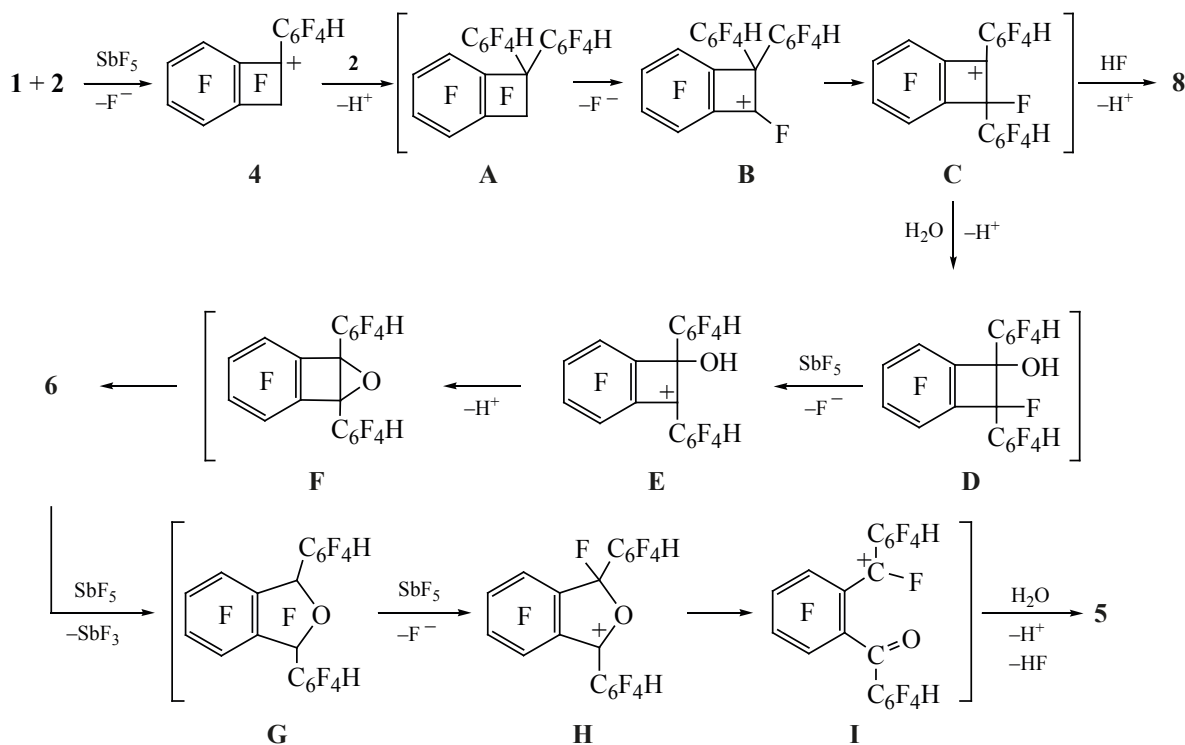
дующим гидролизом реакционной смеси приводит к образованию (3,4,5,6-тетрафторбензол-1,2-диил)бис[(2,3,4,5-тетрафторфенил)метанола] (**19**), наряду с {2-[бис(2,3,4,5-тетрафторфенил)метил]-3,4,5,6-тетрафторфенил}(2,3,4,5-тетрафторфенил)метаноном (**20**) и 4,5,6,7-тетрафтор-1,3,3-трис(2,3,4,5-тетрафторфенил)-1,3-дигидро-2-бензофуран-1-олом (**21**) и спиртом **17** (схема 3).

При обработке реакционной смеси, полученной в аналогичных условиях из соединений **1** и **16**, реагентом Ола, а затем водой образуется смесь 1-(2,3,4,5-тетрафторфенил)перфторбензоциклобутена (**22**), 1,2-бис(2,3,4,5-тетрафторфенил)перфторбензоциклобутена (**23**) (смесь *цис, транс*-изомеров), наряду с 1,1,2-трис(2,3,4,5-тетрафторфенил)перфторбензоциклобутеном (**24**) (схема 3).

Прежде чем приступить к обсуждению путей образования соединений, представленных на схемах 1–3, следует отметить, что реакционные смеси, получающиеся при взаимодействии соединения **1** с двукратным количеством тетрафторбензолов **2**, **9**, **16** в среде SbF_5 , представляют собой полутвердую вязкую массу. По этой причине гидролиз происходит на границе раздела реакционной массы и воды, из-за чего в приграничном слое могут протекать дополнительные превращения с участием как компонентов реакционной смеси (SbF_5 , HF), так и H_2O . При этом возможны местные перегревы.

Протекание реакции соединения **1** с тетрафторбензолом **2** может быть представлено схемой 4. Образующийся вначале катион **4** при взаимодействии с тетрафторбензолом **2**, по-видимому, дает 1,1-диарилбензоциклобутен **A**. Затем из соедине-

Схема 4



ния **A** генерируется катион **B**, который в результате 1,2-сдвига тетрафторфенильной группы изомеризуется в катион **C**. При обработке реакционной смеси HF катион **C** превращается в соединение **8** (схема 4).

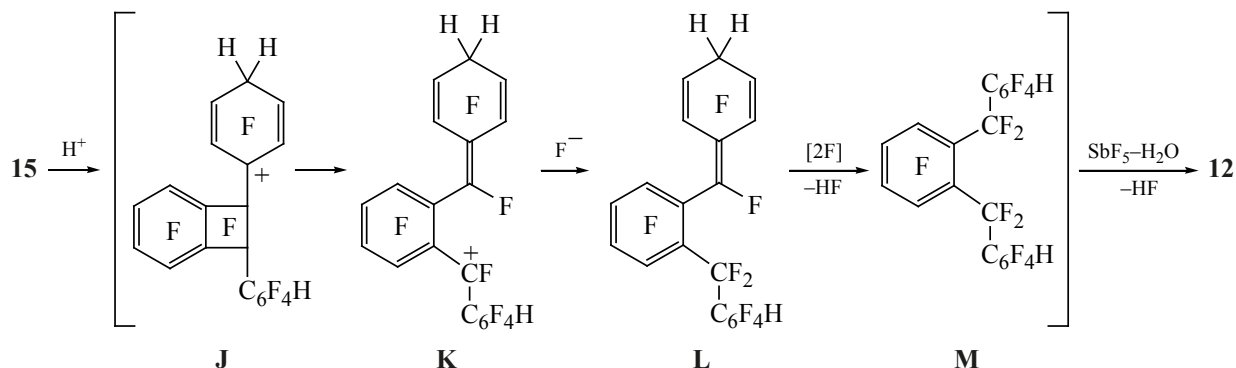
При обработке реакционной смеси водой катион **C**, по-видимому, сначала дает гидроксипроизводное **D**, а из него, в свою очередь, под действием SbF_5 получается катион **E**. Внутримолекулярная атака зарядовым центром атома кислорода в катионе **E** с последующим элиминированием протона приводит к эпоксиду **F**. Это соединение изомеризуется в 2-бензофуран **6**, из которого в результате фторирования образуется дигидро-2-бензофуран **G** и затем после отщепления аниона фтора – катион **H**. Раскрытие пятичленного цикла в последнем приводит сначала к катиону **I**, а после взаимодействия с водой – к diketону **5**. Подобная схема рассматривалась нами ранее для объяснения образования перфтор-1,2-дифенилбензоциклобутена и его превращения в перфтор[1,2-фениленбис(фенилметанон)] в реакции соединения **1** с избытком пентафторбензола в SbF_5 [4].

Образование diketонов **12** и **19** в реакциях соединения **1** с тетрафторбензолами **9** и **16** может

быть представлено аналогичной схемой. Кроме того, не исключен и другой путь превращения соединений **15** и **23** в diketоны **12** и **19** при обработке реакционных смесей водой. Можно полагать, что, например, в случае соединения **15** протонирование приводит к катиону **J**, который изомеризуется с раскрытием четырехчленного цикла в катион **K** (схема 5) аналогично тому, как это рассматривалось нами ранее для полифторалкилбензоциклобутенов и перфтор-1-(2-этилфенил)- и перфтор-1-(4-этилфенил)бензоциклобутенов [5, 6, 7]. Затем катион **K** присоединяет анион фтора с образованием соединения **L**. Фторирование последнего приводит к соединению **M** и затем, после гидролиза, к diketону **12**. Превращение диарилбензоциклобутена **23** в diketон **19** может быть представлено аналогичной схемой.

Дигидробензофуранол **13**, по-видимому, получается в результате подобных превращений триарилбензоциклобутена **N**, образующегося в реакции соединения **1** с тетрафторбензолом **9** (схема 6). Так, после протонирования соединения **N**, затем раскрытия четырехчленного цикла и присоединения аниона фтора получится соединение **O**. Фторирование последнего приведет к соединению

Схема 5



P и затем после гидролиза – к кетоспирту **Q**, который изомеризуется в дигидробензофуранол **13** (схема 6).

Превращение триарилбензоциклобутена **24** в дигидробензофуранол **21** может быть представлено аналогичной схемой. При этом соединение **R**, наряду с фторированием, по-видимому, может изомеризоваться в соединение **S**, при гидролизе которого получается кетон **20**. Превращение соединения **R** в изомер **S** протекает, вероятно, с участием HF через шестичленное переходное состояние **TS**. Ступенчатое протекание процесса за счет присоединения протона к соединению **R** и затем отщепления H^+ из узла CH_2 с образованием изомера **S** представляется менее вероятным. Действительно, в таком случае для реакции соединения **1** с тетрафторбензолом **9** также следовало бы ожидать присоединения протона к соединению **O** с последующим отщеплением H^+ из узла CH_2 , приводящего в конечном итоге к {2-[бис(2,3,5,6-тетрафторфенил)-метил]-3,4,5,6-тетрафторфенил}(2,3,5,6-тетрафторфенил)метанолу, который в реакционной смеси не обнаружен.

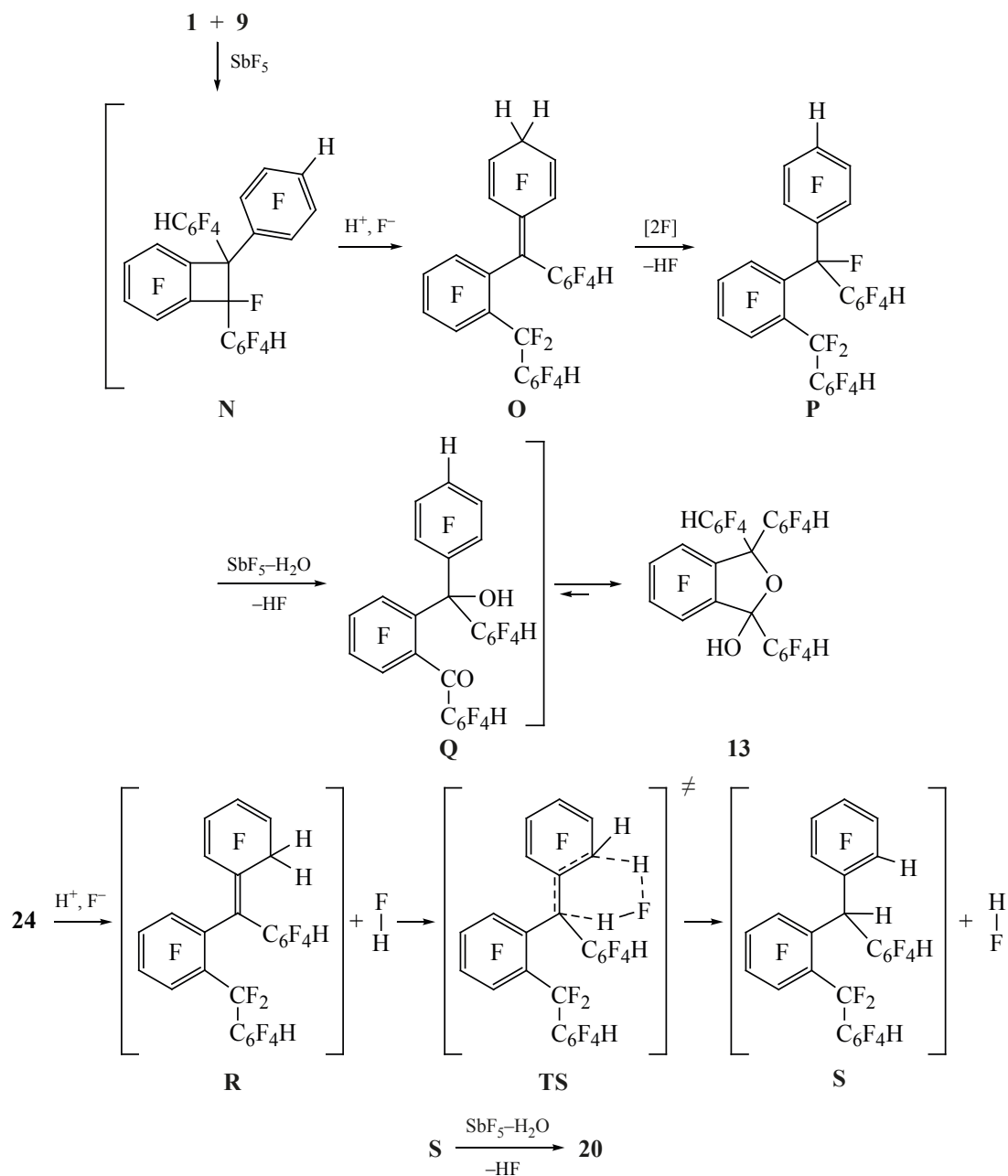
Состав и строение соединений установлены на основании данных элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения и спектроскопии ЯМР ^{19}F , а для соединений **20** и **21** – и методом ЯМР ^{13}C . Наличие сигнала атома углерода карбонильной группы в спектре ЯМР ^{13}C (183.6 м.д. в $CDCl_3$) соединения **20** подтверждает его строение и отвергает альтернативную структуру 4,5,6,7-тетрафтор-1,1,3-трис(2,3,4,5-тетрафторфенил)-1,3-дигидро-2-бензофурана. Строение соединения **6** установлено в результате сравнения его спектра ЯМР ^{19}F со спектром перфтор-1,3-ди-

фенил-2-бензофурана [8]. При анализе спектров ЯМР ^{19}F соединений **3**, **5**, **7**, **8**, **10**, **12–15**, **17**, **19**, **22** проводили сравнение со спектрами соответствующих перфторированных аналогов [4, 8]. *цис, транс*-Конфигурация 1,2-бис(тетрафторфенил)перфторбензоциклобутенам **8**, **15**, **23** приписана по аналогии с перфтор-1-метил-2-фенилбензоциклобутеном, в спектре ЯМР ^{19}F которого сигнал третичного атома фтора, находящегося в *цис*-положении по отношению к соседней пентафторфенильной группе, расположен в более слабом поле, чем в спектре изомера, в котором атом фтора находится в *транс*-положении по отношению к группе C_6F_5 [9].

Строение катионов **4**, **11**, **18** установлено на основании сравнительного анализа их спектров ЯМР ^{19}F со спектром перфтор-7-фенилбицикло[4.2.0]-окта-1,3,5-триен-7-ильного катиона (**25**) [10] и подтверждено структурой продуктов гидролиза – спиртов **3**, **10**, **17**. В спектрах катионов сигналы атомов фтора смещены в слабое поле по сравнению с аналогичными сигналами предшественников. Причем наибольшее смещение относительно предшественника ($\Delta\delta_F$) претерпевают сигналы атомов $F^{2,4,2',4',6'}$, находящиеся в *пара, орто*-положениях к катионному центру (см. рисунок).

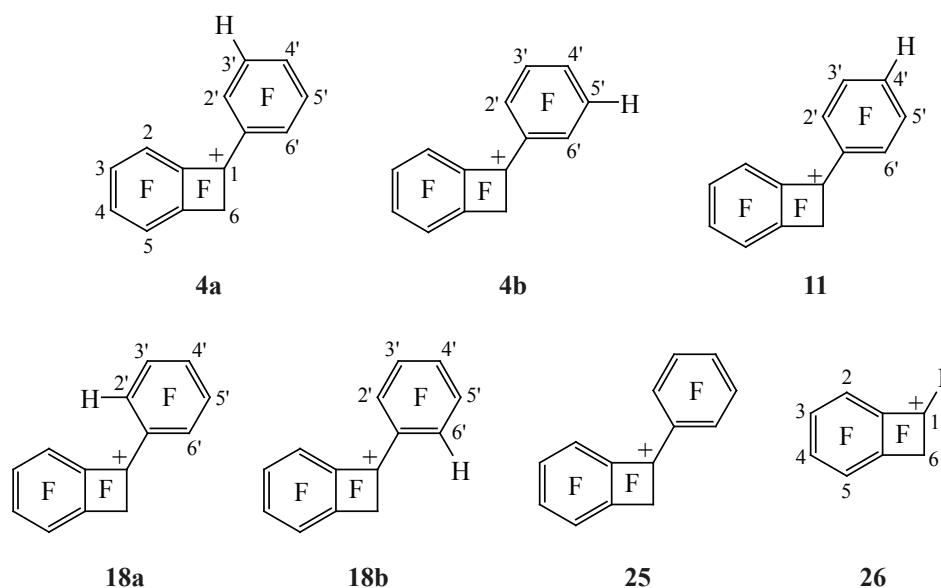
Значения констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) между ядрами фтора, находящимися в резонансных (зарядовых) положениях катионов, возрастают по сравнению со значениями аналогичных констант в предшественниках. Эти особенности спектров ионов **4**, **11**, **18**, **25**, являющихся катионами бензильного типа, согласуются с таковыми для полифторбензильных катионов, для которых величины $\Delta\delta_F$ и КССВ связывают с

Схема 6



участием атомов фтора в распределении заряда и в сопряжении [11]. При этом большая по величине константа $J_{2,2'}$ 140–165 Гц ($J_{2,6'} < 5$ Гц) свидетельствует о пространственной близости взаимодействующих ядер или, другими словами, о малом угле поворота групп $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ и C_6F_5 в катионах **4**, **11**, **18b**, **25**. Из-за затрудненного вращения тетрафторфенильной группы катион **4** существует в виде 2 ротамеров **4a, 4b** в равном соотношении, а катион **18** – ротамеров **18a, 18b** в соотношении 4:1, для

которых $\Delta\delta_{\text{F-4}}$ составляет 50.2 (**4a** и **4b**), 52.1 (**18a**) и 53.7 (**18b**) м.д.. Для катионов **25**, **11** и перфторбицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триен-7-ильного катиона (**26**) [$\Delta\delta_{\text{F-4}}$ составляет 55.5, 59.4 и 83.2 м.д. соответственно. Приведенные величины $\Delta\delta_{\text{F-4}}$ показывают, что степень участия групп $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$, C_6F_5 и атома F в положении 1 рассматриваемых катионов в распределении заряда уменьшается в ряду катионов **4a, b** > **18a** > **18b** > **25** > **11** > **26**.


 Нумерация атомов в катионах для описания спектров ЯМР ^{19}F

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,2,3,4-Тетрафторбензол (97%), 1,2,3,5-тетрафторбензол (97%), 1,2,4,5-тетрафторбензол (98%) получены из АО НПО «ПИМ-ИНВЕСТ», Москва. Перфторбензоциклобутен (99%), т. кип. 117–118°C, получен по методике [13]. Пятифтористая сурьма и фтористый водород – промышленные продукты. Пятифтористую сурьму перед употреблением дважды перегоняли, т. кип. 143–143.5°C.

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), спектры ЯМР ^{13}C соединений **20**, **21** в CDCl_3 – на приборе Bruker AV 600 (150.9 МГц). Сдвиги приведены в слабое поле от C_6F_6 (^{19}F) и ТМС (^1H , ^{13}C), внутренний стандарт – C_6F_6 , SO_2ClF (262.8 м.д. от C_6F_6), CHCl_3 (7.24 м.д. от ТМС) и CDCl_3 (76.9 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 (СССР) 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 перфторбензоциклобутена

(1) с 1,2,3,5-тетрафторбензолом (2). а. Соединение **1** (0.92 г, 3.71 ммоль) растворяли в 4.03 г (18.59 ммоль) SbF_5 , добавляли 0.61 г (4.07 ммоль) соединения **2**, перемешивали, выдерживали при 26°C в течение 3 ч. Смесь охлаждали до 0°C, переносили в воду со льдом, экстрагировали CHCl_3 , органический слой сушили MgSO_4 , отгоняли CHCl_3 . Получали 1.31 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F , 96% соединения **3** (выход 90.2%). Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2) выделяли 1.05 г индивидуального соединения **3**.

1-(2,3,4,6-Тetraфторфенил)перфторбензоциклобутен-1-ол (3). Вязкая жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.69 (1H, OH), 6.87 т.д (1H, H $^{5'}$, J 10.0, 6.0 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: –1.4 т.д.д (1F, F $^{3'}$), 16.0 д.д.д (1F, F 4), 18.7 д.д.д (1F, F 5), 26.2 д.д.д (1F, F 3), 27.8 м (1F, F $^{2'}$), 28.7 д.т.д.д (1F, F 6), 33.7 д.д.д.д (1F, F 4), 45.4 м (1F, F 6), 65.4 (1F, F 2) и 55.5 (1F, F 2); J_{AB} 198.0, J_{34} 20.0, J_{35} 7.0, J_{36} 24.0, J_{45} 18.0, J_{46} 8.0, J_{56} 19.0, $J_{62'}$ 20.0, $J_{66'}$ 20, $J_{2'3'}$ 21, $J_{2'4'}$ 8.0, $J_{3'4'}$ 21.0, $J_{3'5'}$ 6.0, $J_{3'6'}$ 11.0, $J_{4'5'}$ 10.0, $J_{4'6'}$ 3.5, $J_{5'6'}$ 10.0 Гц. Найдено, %: С 45.02; Н 0.67; F 50.14. Масс-спектр, m/z : 375.9939 $[M]^+$. $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{F}_{10}\text{O}$. Вычислено, %: С 44.70; Н 0.54; F 50.51. M 375.9941.

б. К раствору соединения **1** (0.075 г, 0.30 ммоль) в SbF_5 (1.3 г, 6.0 ммоль), помещенному в ампулу

ЯМР, добавляли соединение **2** (0.045 г, 0.30 ммоль), перемешивали, выдерживали при 22°C 4 ч, затем добавляли SO₂ClF (0.27 г) при –10°C, записывали спектр ЯМР ¹⁹F при 20°C. Спектр содержал сигналы катиона **4** (конформеры **4a** и **4b** в соотношении 50:50) в отсутствие сигналов соединения **7**.

7-(2,3,4,6-Тетрафторфенил)перфторбицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триен-7-ильный катион (4), конформер 4a. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ (Δδ), м.д.: 10.9 (11.8) м (1F, F^{5'}), 34.0 (7.1) м (1F, F⁵), 34.7 (15.0) м (1F, F³), 64.1 (34.8) м (1F, F^{6'}), 65.1 (34.5) д.м (1F, F²), 69.3 (50.2) м (1F, F⁴), 83.9 (21.5) м (2F, F⁶), 91.4 (44.7) д.м (1F, F^{2'}), 98.7 (62.3) м (1F, F^{4'}); J_{22'} 163 Гц. **Конформер 4b.** Спектр ЯМР ¹⁹F, δ (Δδ), м.д.: 10.3 (11.2) м (1F, F^{3'}), 34.0 (7.1) м (1F, F⁵), 34.7 (15.0) м (1F, F³), 63.8 (34.5) д.м (1F, F²), 65.1 (34.5) д.м (1F, F²), 69.3 (50.2) м (1F, F⁴), 83.7 (21.3) м (2F, F⁶), 92.4 (45.7) м (1F, F^{6'}), 99.1 (62.7) м (1F, F^{4'}); J_{22'} 163.0 Гц.

Раствор выливали в воду со льдом, экстрагировали CHCl₃, экстракт сушили MgSO₄, растворитель отгоняли. Получили 0.08 г продукта, содержащего, по данным ГЖХ и ЯМР ¹⁹F, 84% соединения **3**.

в. Смесь 0.55 г (2.22 ммоль) соединения **1**, 0.67 г (4.47 ммоль) соединения **2** и 3.88 г (17.9 ммоль) SbF₅ нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 50–55°C 30 ч, охлаждали до 0°C, переносили в воду со льдом (100 мл) при перемешивании, добавляли конц. HCl (10 мл), экстрагировали CHCl₃, органический слой сушили MgSO₄, отгоняли CHCl₃. Получали 1.12 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ¹⁹F, 92% соединения **5** (выход 92.5%) и 3% (выход 3%) соединения **6**. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl₄, затем CHCl₃) выделяли 0.02 г соединения **6** и 0.73 г соединения **5**.

(3,4,5,6-Тетрафторбензол-1,2-диил)бис-[(2,3,4,6-тетрафторфенил)метанон] (5). Т.пл. 106–107.3°C (гексан–CH₂Cl₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 6.87 т.д (H^{5'}, J 10.0, 6.0 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: –0.7 д.д.д.д (2F, F^{3'}), 14.9 м (2F, F^{4,5}), 23.8 м (2F, F^{3,6}), 29.6 д.д (2F, F^{2'}), 39.7 д.д.д.д (2F, F^{4'}), 48.0 д.д.д (2F, F^{6'}); J_{23'} 21.0, J_{24'} 11.0, J_{34'} 21.0, J_{35'} 6.0, J_{36'} 11.0, J_{45'} 10.0, J_{46'} 6.0, J_{56'} 10.0 Гц. Найдено, %: С 47.77; Н 0.43. Масс-спектр, m/z: 501.9852 [M]⁺. C₂₀H₂F₁₂O₂. Вычислено, %: С 47.83; Н 0.40. M 501.9858.

4,5,6,7-Тетрафтор-1,3-бис(2,3,4,6-тетрафторфенил)-2-бензофуран (6). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: –1.5 д.д.д.д (2F, F^{3'}), 5.1 м (2F, F^{5,6}), 11.4 м (2F, F^{4,7}), 30.7 м (2F, F^{2'}), 34.7 д.д.д.д (2F, F^{4'}), 48.0 м (2F, F^{6'}); J_{23'} 21.5, J_{24'} 8.0, J_{34'} 21.5, J_{35'} 6.0, J_{36'} 11.0, J_{45'} 10.0, J_{46'} 3.5 Гц. Масс-спектр, m/z: 485.9908 [M]⁺. C₂₀H₂F₁₂O. M 485.9909.

г. Смесь 0.49 г (1.98 ммоль) соединения **1**, 0.60 г (4.00 ммоль) соединения **2** и 3.46 г (15.96 ммоль) SbF₅ нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 50–55°C 30 ч, охлаждали до 0°C, переносили в HF–Py (6 мл) при 0–20°C, перемешивали при 25°C 1 ч, охлаждали до 0°C, переносили в воду со льдом, экстрагировали CHCl₃, органический слой сушили MgSO₄, отгоняли CHCl₃ и остатки соединения **2**. Получали 0.87 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ¹⁹F, 33% соединения **7** (выход 38.4%) и 59% смеси *транс*- и *цис*-**8** (82:18, выход 51%). Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан) выделяли 0.17 г соединения **7**, 0.32 г соединения *транс*-**8** и 0.08 г соединения *цис*-**8**.

1-(2,3,4,6-Тетрафторфенил)перфторбензоциклобутен (7). Вязкая жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 6.91 т.д (H^{5'}, J 10.0, 6.0 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: –0.9 т.д.д (1F, F^{3'}), 19.1 д.д.д.д (1F, F^{4'}), 19.7 д.д.д (1F, F⁵), 26.9 д.д.д (1F, F³), 29.3 м (1F, F²), 30.6 д.т.д.д (1F, F⁶), 32.9 м (1F, F¹), 36.4 д.д.д.д.д (1F, F^{4'}), 46.7 м (1F, F^{6'}), 67.1 (1F, F_A²) и 57.7 (1F, F_B²); J_{AB} 200.0, J₁₄ 5.0, J_{14'} 5.0, J₃₄ 20.0, J₃₅ 8.0, J₃₆ 24.0, J₄₅ 18.0, J₄₆ 9.0, J₅₆ 19.0, J₆₂ 21.0, J_{66'} 21, J_{23'} 21.0, J_{24'} 9.0, J_{34'} 21.0, J_{35'} 6.0, J_{36'} 11.0, J_{45'} 10.0, J_{46'} 4.0, J_{56'} 10.0 Гц. Масс-спектр, m/z: 377.9899 [M]⁺. C₁₄HF₁₁. M 377.9897.

транс-1,2-Бис(2,3,4,6-тетрафторфенил)перфторбензоциклобутен (транс-8). Т.пл. 64–65°C после возгонки в вакууме (120°C, 1 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 6.87 м (H^{5'}). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: –1.2 м (2F, F^{3'}), 17.0 м (2F, F^{4,5}), 25.7 м (2F, F^{3,6}), 29.9 м (2F, F^{1,2}), 30.8 м (2F, F^{2'}), 34.9 м (2F, F^{4'}), 48.8 м (2F, F^{6'}). Найдено, %: С 47.15; Н 0.58; F 52.39. Масс-спектр, m/z: 507.9932 [M]⁺. C₂₀H₂F₁₄. Вычислено, %: С 47.27; Н 0.40; F 52.34. M 507.9928.

цис-1,2-Бис(2,3,4,6-тетрафторфенил)перфторбензоциклобутен (цис-8). Т.пл. 99–100°C

(гексан). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 6.69 м (H^5). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -0.3 м (2F, $\text{F}^{3'}$), 16.9 м (2F, $\text{F}^{4,5}$), 24.1 м (2F, $\text{F}^{1,2}$), 25.6 м (2F, $\text{F}^{3,6}$), 31.0 м (2F, $\text{F}^{2'}$), 35.9 м (2F, F^4), 49.3 м (2F, F^6). Масс-спектр, m/z : 507.9926 [M] $^+$. $\text{C}_{20}\text{H}_2\text{F}_{14}$. M 507.9928.

Взаимодействие перфторбензоциклобутена (1) с 1,2,4,5-тетрафторбензолом (9). а. Соединение **1** (1.01 г, 4.07 ммоль) растворяли в 4.40 г (20.30 ммоль) SbF_5 , добавляли 0.67 г (4.47 ммоль) соединения **9**, перемешивали, выдерживали при 26°C 3 ч. Смесь охлаждали до 0°C, переносили в воду со льдом, экстрагировали CHCl_3 , органический слой сушили MgSO_4 , отгоняли CHCl_3 . Получали 1.28 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F , 96% соединения **10** (выход 80.3%). Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2) выделяли 0.98 г индивидуального соединения **10**.

1-(2,3,5,6-Тetraфторфенил)перфторбензоциклобутен-1-ол (10). Вязкая жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.18 т.т (1H, H^4 , J 9.5, 7.5 Гц), 3.70 (1H, OH). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 16.2 д.д.д (1F, F^4), 18.9 д.д.д (1F, F^5), 19.4 м (2F, $\text{F}^{2,6}$), 24.4 м (2F, $\text{F}^{3,5}$), 26.3 д.д.д (1F, F^3), 28.6 д.т.д.д (1F, F^6), 65.5 (1F, F_A^2) и 55.9 (1F, F_B^2); J_{AB} 198.0, J_{34} 20.0, J_{35} 7.0, J_{36} 24.0, J_{45} 18.0, J_{46} 8.0, J_{56} 19.0, $J_{62^{(6)}}$ 20.0 Гц. Найдено, %: С 44.91; Н 0.60; F 50.44. Масс-спектр, m/z : 375.9944 [M] $^+$. $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{F}_{10}\text{O}$. Вычислено, %: С 44.70; Н 0.54; F 50.51. M 375.9941.

б. К раствору соединения **1** (0.08 г, 0.32 ммоль) в SbF_5 (1.41 г, 6.50 ммоль) добавляли соединение **9** (0.05 г, 0.33 ммоль), перемешивали, выдерживали при 22°C 3 ч, затем добавляли SO_2ClF (0.33 г) при -10°C, записывали спектр ЯМР ^{19}F при 20°C. Спектр содержал сигналы катиона **11** в отсутствие сигналов соединения **14**.

7-(2,3,5,6-Тetraфторфенил)перфторбицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триен-7-ильный катион (11). Спектр ЯМР ^{19}F , δ ($\Delta\delta$), м.д.: 35.2 (10.3) м (2F, $\text{F}^{3,5}$), 36.2 (9.2) м (1F, F^5), 36.4 (16.5) м (1F, F^3), 56.6 (35.7) д.м (1F, F^2), 57.9 (37.0) м (1F, F^6), 69.7 (38.9) д.м (1F, F^2), 78.8 (59.4) м (1F, F^4), 85.9 (23.1) м (2F, F^6); J_{22} , 160.0 Гц.

Раствор выливали в воду со льдом, экстрагировали CHCl_3 , экстракт сушили MgSO_4 , растворитель отгоняли. Получали 0.10 г продукта, содержа-

щего, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F , 86% соединения **10**.

в. Смесь 0.60 г (2.42 ммоль) соединения **1**, 0.73 г (4.87 ммоль) соединения **9** и 4.22 г (19.46 ммоль) SbF_5 нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 50–55°C 30 ч, охлаждали до 0°C, переносили в воду со льдом (100 мл) при перемешивании, добавляли конц. HCl (10 мл), экстрагировали CHCl_3 , органический слой сушили MgSO_4 , отгоняли CHCl_3 . Получали 1.27 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F , соединения **10** (31%, выход 43%), **12** (15%, выход 15.7%) и **13** (33%, выход 26.6%). Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl_4 , затем CHCl_3) выделяли 0.17 г соединения **12**, 0.08 г соединения **13** и 0.19 г соединения **10**.

(3,4,5,6-Тetraфторбензол-1,2-диил)бис-[(2,3,5,6-тетрафторфенил)метанон] (12). Т.пл. 134.8–136°C (после возгонки). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.28 т.т (H^4 J 9.0, 7.0 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 15.9 м (2F, $\text{F}^{4,5}$), 20.7 м (4F, $\text{F}^{2,6}$), 24.4 м (2F, $\text{F}^{3,6}$), 25.3 м (4F, $\text{F}^{3,5}$). Найдено, %: С 47.83; Н 0.35; F 45.69. Масс-спектр, m/z : 501.9860 [M] $^+$. $\text{C}_{20}\text{H}_2\text{F}_{12}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 47.83; Н 0.40; F 45.40. M 501.9858.

4,5,6,7-Тetraфтор-1,3,3-трис(2,3,5,6-тетрафторфенил)-1,3-дигидро-2-бензофуран-1-ол (13). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 4.46 м (1H, OH), 7.06 м (1H), 7.15 м (2H). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 11.1 м, 11.6 м (2F, $\text{F}^{5,6}$), 19.9 м, 20.7 м (2F, $\text{F}^{4,7}$), 20.1 м (2F), 21.0 м (2F), 21.9 м (2F), 24.2 м (2F), 24.3 м (2F), 24.7 м (2F). Масс-спектр, m/z : 651.9955 [M] $^+$. $\text{C}_{26}\text{H}_4\text{F}_{16}\text{O}_2$. M 651.9950.

г. Смесь 0.60 г (2.25 ммоль) соединения **1**, 0.68 г (4.51 ммоль) соединения **9** и 3.91 г (18.04 ммоль) SbF_5 нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 50–55°C 30 ч, охлаждали до 0°C, переносили в $\text{HF}-\text{Pu}$ (6 мл) при 0–20°C, перемешивали при 25°C 1 ч, охлаждали до 0°C, переносили в воду со льдом, экстрагировали CHCl_3 , органический слой сушили MgSO_4 , отгоняли CHCl_3 и остатки соединения **9**. Получали 0.94 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F , соединения **14** (58%, выход 64.1%), **10** (12%, выход 13.4%), **15** (11%, выход 9%). Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан, затем

CCl₄) выделяли 0.25 г соединения **14** и 0.04 г соединения *транс*-**15**.

1-(2,3,5,6-Тетрафторфенил)перфторбензоциклобутен (14). Вязкая жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 7.27 т.т (H⁴, J 9, 7.5 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: 19.4 д.д.д.д (1F, F⁴), 19.9 д.д.д (1F, F⁵), 20.9 м (2F, F^{2,6}), 24.9 м (2F, F^{3,5}), 27.0 д.д.д (1F, F³), 30.8 д.т.д.д (1F, F⁶), 32.0 м (1F, F¹), 67.3 (1F, F_A²) и 58.3 (1F, F_B²); J_{AB} 200.0, J₁₄ 5.0, J₃₄ 19.0, J₃₅ 7.5, J₃₆ 24.0, J₄₅ 18.0, J₄₆ 9.0, J₅₆ 19.0, J₆₂₍₆₎ 20.0 Гц. Масс-спектр, m/z: 377.9899 [M]⁺. C₁₄H₁₁F₁₁. M 377.9897.

транс-**1,2-бис(2,3,5,6-Тетрафторфенил)перфторбензоциклобутен (транс-15)**. Вязкая жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 7.25 м (H⁴). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: 17.5 м (2F, F^{4,5}), 22.2 м (4F, F^{2,6}), 24.5 м (4F, F^{3,5}), 26.0 м (2F, F^{3,6}), 29.7 м (2F, F^{1,2}). Масс-спектр, m/z: 507.9925 [M]⁺. C₂₀H₂F₁₄. M 507.9927.

Взаимодействие перфторбензоциклобутена (1) с 1,2,3,4-тетрафторбензолом (16). а. Соединение **1** (0.62 г, 2.50 ммоль) растворяли в 3.02 г (13.93 ммоль) SbF₅, добавляли 0.41 г (2.73 ммоль) соединения **16**, перемешивали, выдерживали при 27°C 3 ч. Смесь охлаждали до 0°C, переносили в воду со льдом, экстрагировали CHCl₃, органический слой сушили MgSO₄, отгоняли CHCl₃. Получали 0.77 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ¹⁹F, 95% соединения **17** (выход 77.8%). Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CH₂Cl₂) выделяли 0.57 г индивидуального соединения **17**.

1-(2,3,4,5-Тетрафторфенил)перфторбензоциклобутен-1-ол (17). Вязкая жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.58 (1H, OH), 7.08 д.д.д.д (1H, H⁶, J 10.0, 8.0, 6.0, 3.0 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: 8.0 т.т (1F, F³), 9.4 д.д.д.д (1F, F⁴), 16.1 д.д.д (1F, F⁴), 19.3 д.д.д (1F, F⁵), 22.8 м (1F, F²), 24.0 д.д.д.д (1F, F⁵), 25.1 д.д.д (1F, F⁶), 27.8 д.д.д (1F, F³), 63.0 (1F, F_A²) и 57.2 (1F, F_B²); J_{AB} 199.0, J₃₄ 20.0, J₃₅ 8.0, J₃₆ 24.0, J₄₅ 18.0, J₄₆ 6.0, J₅₆ 20.0, J_{2'3'} 20.0, J_{2'4'} 5.0, J_{2'5'} 13.0, J_{2'6'} 6.0, J_{3'4'} 20.0, J_{3'5'} ~ J_{3'6'} ~ 3.0, J_{4'5'} 21.0, J_{4'6'} 8.0, J_{5'6'} 10.0 Гц. Найдено, %: C 44.46; H 0.62; F 50.54. Масс-спектр, m/z: 375.9937 [M]⁺. C₁₄H₂F₁₀O. Вычислено, %: C 44.70; H 0.54; F 50.51. M 375.9941.

б. К раствору соединения **1** (0.08 г, 0.32 ммоль) в SbF₅ (1.42 г, 6.55 ммоль) добавляли соединение

16 (0.05 г, 0.33 ммоль), перемешивали, выдерживали при 22°C 3 ч, затем добавляли SO₂ClF (0.33 г) при –10°C, записывали спектр ЯМР ¹⁹F при 20°C. Спектр содержал сигналы катиона **18** (конформеры **a** и **b** в соотношении 80:20) в отсутствие сигналов соединения **22**.

7-(2,3,4,5-Тетрафторфенил)перфторбицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триен-7-ильный катион (18). **Конформер 18a**. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ (Δδ), м.д.: 18.9 (9.6) м (1F, F⁵), 35.2 (14.4) м (1F, F³), 37.6 (12.4) м (1F, F³), 40.2 (11.4) м (1F, F⁵), 59.8 (32.5) м (1F, F²), 69.1 (43.1) м (1F, F⁶), 71.8 (62.5) м (1F, F⁴), 71.8 (52.1) м (1F, F⁴), 84.4 (22.3) м (2F, F⁶). **Конформер 18b**. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ (Δδ), м.д.: 19.3 (10.0) м (1F, F³), 35.2 (16.5) м (1F, F³), 36.5 (11.3) м (1F, F⁵), 38.5 (9.7) м (1F, F⁵), 65.4 (38.1) д.м (1F, F²), 67.9 (41.9) д.м (1F, F²), 70.6 (61.3) м (1F, F⁴), 73.4 (53.7) м (1F, F⁴), 83.3 (21.2) м (2F, F⁶); J_{22'} 139.0 Гц.

Раствор выливали в воду со льдом, экстрагировали CHCl₃, экстракт сушили MgSO₄, растворитель отгоняли. Получали 0.11 г продукта, содержащего, по данным ГЖХ и ЯМР ¹⁹F, 87% соединения **17**.

в. Смесь 0.53 г (2.14 ммоль) соединения **1**, 0.65 г (4.33 ммоль) соединения **16** и 3.71 г (17.11 ммоль) SbF₅ нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 50–55°C 30 ч, охлаждали до 0°C, переносили в воду со льдом (100 мл) при перемешивании, добавляли конц. HCl (10 мл), экстрагировали CHCl₃, органический слой сушили MgSO₄, отгоняли CHCl₃. Получали 0.95 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ¹⁹F, соединения **17** (26%, выход 30.7%), **19** (34%, выход 30.1%), **20** (26%, выход 18.1%) и **21** (8%, выход 5.4%). Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl₄, затем CHCl₃) выделяли 0.22 г соединения **20**, 0.16 г соединения **19**, 0.04 г соединения **21** и 0.19 г соединения **17**.

(3,4,5,6-Тетрафторбензол-1,2-диил)бис-[(2,3,4,5-тетрафторфенил)метанон] (19). Т.пл. 91.2–92.5°C (гексан–CH₂Cl₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 7.47 д.д.д.д (2H, H⁶, J 10.0, 8.0, 6.0, 3.0 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: 9.3 д.д.т (2F, F³), 14.4 м (2F, F^{4,5}), 17.8 т.д.д (2F, F⁴), 24.3 м (2F, F²), 24.4 м (2F, F^{3,6}), 25.8 д.д.д.д (2F, F⁵); J_{2'3'} 21.0, J_{2'4'} 9.0, J_{2'5'} 13.0, J_{2'6'} 6.0, J_{3'4'} 19.0, J_{3'5'} ~ J_{3'6'} ~ 3.0, J_{4'5'}

21.0, $J_{4'6'}$ 8.0, $J_{5'6'}$ 10.0 Гц. Найдено, %: С 47.93; Н 0.44; F 45.51. Масс-спектр, m/z : 501.9856 $[M]^+$. $C_{20}H_2F_{12}O_2$. Вычислено, %: С 47.83; Н 0.40; F 45.40. M 501.9858.

{2-[Бис(2,3,4,5-тетрафторфенил)метил]-3,4,5,6-тетрафторфенил}(2,3,4,5-тетрафторфенил)метанон (20). Т.пл. 131.5–133°C (гексан- CH_2Cl_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 5.96 с (1H, H^{2a}), 6.62 м (2H, H⁶), 7.42 д.д.д.д (1H, H^{6'}, J 10.0, 8.0, 6.0, 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 35.9 (C^{2a}), 112.0 д (C^{6'}, $^2J_{CF}$ 21.0 Гц), 112.2 д (2C, C⁶, $^2J_{CF}$ 21.0 Гц), 120.5 м (C^{1'}), 121.3 м (2C, C¹), 121.8 д (C¹ или C², $^2J_{CF}$ 11.0 Гц), 124.4 д (C¹ или C², $^2J_{CF}$ 16.0 Гц), 140–149 д.м (16C-F, $^1J_{CF}$ 248.0–267.0 Гц), 183.6 (C^{1a}). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 7.7 д.д.д.д (2F, F⁴), 7.9 д.д.д.д (2F, F³), 9.8 д.д.д.д (1F, F³), 10.1 д.д.д.д (1F, F⁵), 13.5 д.д.д.д (1F, F⁴), 19.6 д.д.д.д (1F, F⁴), 22.1 м (2F, F²), 22.8 д.д.д.д (1F, F⁶), 24.5 д.д.д.д (2F, F⁵), 25.0 м (1F, F²), 26.4 д.д.д.д (1F, F⁵), 27.0 д.д.д.д (1F, F³); J_{34} 21.0, J_{35} 5.0, J_{36} 11.0, J_{45} 20.0, J_{46} 5.0, J_{56} 22.5, $J_{2'3'}$ 21.0, $J_{2'4'}$ 10.0, $J_{2'5'}$ 13.0, $J_{2'6'}$ 6.0, $J_{3'4'}$ 19.0, $J_{3'5'}$ 4.0, $J_{3'6'}$ 2.0, $J_{4'5'}$ 21.0, $J_{4'6'}$ 8.0, $J_{5'6'}$ 10.0, $J_{2''3''}$ 20.0, $J_{2''4''}$ 4.0, $J_{2''5''}$ 11.0, $J_{3''4''}$ 20.0, $J_{4''5''}$ 20.0, $J_{4''6''}$ 7.0, $J_{5''6''}$ 11.0 Гц. Масс-спектр, m/z : 635.9998 $[M]^+$. $C_{26}H_4F_{16}O$. M 636.0001.

4,5,6,7-Тетрафтор-1,3,3-трис(2,3,4,5-тетрафторфенил)-1,3-дигидро-2-бензофуран-1-ол (21). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.85 м (1H, OH), 6.88 м (1H), 7.02 м (1H), 7.28 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 88.0 (C³), 105.0 (C¹), 109.8 д, 110.0 д, 110.2 д (C^{6',6'',6'''}, $^2J_{CF}$ 22.0 Гц), 122.6 (C^{1',1''}), 123.9 д, 124.1 д (C^{3a,7a}, $^2J_{CF}$ 15.0 Гц), 124.8 (C^{1'}), 140–148 д.м (16C-F, $^1J_{CF}$ 250.0–260.0 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 8.7 м, 9.0 м, 9.3 м (3F, F^{3',3'',3'''}), 9.8 м, 9.9 м, 10.5 м (3F, F^{4',4'',4'''}), 13.9 м, 14.1 м (2F, F^{5,6}), 20.7 м (1F, F⁷), 24.2 м (1F, F⁴), 24.4 м 24.8 м, 25.0 м (3F, F^{5',5'',5'''}), 22.3 м, 25.1 м, 26.1 м (3F, F^{2',2'',2'''}). Масс-спектр, m/z : 651.9947 $[M]^+$. $C_{26}H_4F_{16}O_2$. M 651.9950.

г. Смесь 0.52 г (2.10 ммоль) соединения **1**, 0.63 г (4.20 ммоль) соединения **16** и 3.66 г (16.88 ммоль) SbF_5 нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 50–55°C 30 ч, охлаждали до 0°C, переносили в NF_3 - Ru (6 мл) при 0–20°C, перемешивали при 25°C в течение 1 ч, охлаждали до 0°C, переносили в воду со льдом, экстрагировали $CHCl_3$, органический слой сушили $MgSO_4$, отгоняли $CHCl_3$. Получали 1.06 г

смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F , соединения **22** (17%, выход 22.7%), **23** (40%, выход 39.7%, *транс*- и *цис*-изомеры в соотношении 67:33 соответственно) и **24** (33%, выход 26.1%). Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан) выделяли 0.08 г соединения **22**, 0.09 г *транс*-изомера соединения **23**, 0.11 г смеси *транс*- и *цис*-изомеров соединения **23** (60:40), 0.03 г смеси *транс*- и *цис*-изомеров соединения **23** (45:55) и 0.07 г соединения **24**.

1-(2,3,4,5-Тетрафторфенил)перфторбензоциклобутен (22). Вязкая жидкость. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7.07 м (1H, H⁶). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 9.3 т.т (1F, F^{3'}), 12.2 д.д.т.д (1F, F^{4'}), 19.7 д.д.д.д (1F, F^{4'}), 20.8 д.д.д.д (1F, F^{5'}), 23.9 м (1F, F^{2'}), 25.2 д.д.д.д (1F, F^{5'}), 26.0 м (1F, F^{1'}), 27.3 д.д.д.д (1F, F^{6'}), 28.8 д.д.д.д (1F, F^{3'}), 64.9 (1F, F_A^{2'}) и 59.2 (1F, F_B^{2'}); J_{AB} 200.0, J_{14} 4.0, $J_{14'}$ 3.0, J_{34} 20.0, J_{35} 8.0, J_{36} 24.0, J_{45} 18.0, J_{46} 8.0, J_{56} 20.0, $J_{2'3'}$ 20.0, $J_{2'4'}$ ~ $J_{4'6'}$ ~ 7.0, $J_{2'5'}$ 12.0, $J_{3'4'}$ 20.0, $J_{3'5'}$ ~ $J_{3'6'}$ ~ 3.0, $J_{4'5'}$ 21.0, $J_{5'6'}$ 10.0 Гц. Масс-спектр, m/z : 377.9902 $[M]^+$. $C_{14}HF_{11}$. M 377.9897.

1,2-Бис(2,3,4,5-тетрафторфенил)перфторбензоциклобутен (23), изомер транс-23. Т.пл. 106.1–107.1°C ($CHCl_3$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7.13 м (2H, H⁶). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 8.7 т (2F, F^{3'}), 11.5 т.т (2F, F^{4'}), 18.6 м (2F, F^{4',5'}), 24.4 м (2F, F^{2'}), 24.9 д.д.д.д (2F, F^{5'}), 26.2 м (2F, F^{3',6'}), 28.4 м (2F, F^{1',2'}); $J_{2'3'}$ 20.0, $J_{2'4'}$ 7.0, $J_{2'5'}$ 14.0, $J_{3'4'}$ 20.0, $J_{4'5'}$ 20.0, $J_{4'6'}$ 7.0, $J_{5'6'}$ 10.0 Гц. Масс-спектр, m/z : 507.9930 $[M]^+$. $C_{20}H_2F_{14}$. M 507.9928. **Изомер цис-23**. Спектр ЯМР 1H (из спектра смеси *цис, транс*-изомеров), δ , м.д.: 7.13 м (2H, H⁶). Спектр ЯМР ^{19}F (из спектра смеси *цис, транс*-изомеров), δ , м.д.: 26.4 м (2F, F^{3',6'}), 26.0 д.д.д.д (2F, F^{5'}), 24.9 м (2F, F^{2'}), 24.6 м (2F, F^{1',2'}), 18.6 м (2F, F^{4',5'}), 12.6 д.д.д.д (2F, F^{4'}), 9.4 д.д.д.д (2F, F^{3'}); $J_{2'3'}$ 20.0, $J_{2'4'}$ 7.0, $J_{2'5'}$ 13.0, $J_{3'4'}$ 20.0, $J_{4'5'}$ 21.0, $J_{4'6'}$ 7.0, $J_{5'6'}$ 10.0 Гц. Масс-спектр, m/z (смесь *транс*- и *цис*-изомеров): 507.9930 $[M]^+$. $C_{20}H_2F_{14}$. M 507.9928.

1,1,2-Трис(2,3,4,5-тетрафторфенил)перфторбензоциклобутен (24). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 6.79 м (1H), 7.13 м (1H), 7.30 м (1H). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: 8.8 м, 8.9 м (2F, F^{3',3'''}), 9.5 м (1F, F^{3'}), 9.4 м, 10.9 м (2F, F^{4',4'''}), 12.4 м (1F, F^{4'}), 14.5 м (1F, F^{4'}), 17.8 м (1F, F^{5'}), 23.7 м (1F, F^{2'}), 24.8 м (1F, F^{5'}), 26.0 м (2F, F^{5'',5'''}), 25.7 м, 27.7 м, 27.9 м, 28.4 м, 28.5 м (5F, F^{3',6',2',2'''}). Масс-спектр, m/z : 637.9954 $[M]^+$. $C_{26}H_3F_{17}$. M 637.9958.

ВЫВОДЫ

При взаимодействии перфторбензоциклобутена с изомерными тетрафторбензолами в среде SbF_5 получаются перфторбензоциклобутены с одной, двумя и тремя тетрафторфенильными группами. В процессе обработки реакционных смесей водой происходят скелетные превращения бис- и трис(тетрафторфенил)перфторбензоциклобутенов с образованием кетонов и полифтор-2-бензофуранов. Направление скелетных превращений зависит от расположения атома водорода в тетрафторфенильной группе бензоциклобутена. Обсуждаются пути протекания реакций.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Меженкова Татьяна Владимировна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9936-0900>

Комаров Владислав Владимирович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6079-3039>

Зонов Ярослав Викторович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0267-4976>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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
2. 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
3. Меженкова Т.В., Синяков В.Р., Карпов В.М., Зонов Я.В. *ЖОрХ.* **2020**, *56*, 422–429. [Mezhenkova T.V., Sinyakov V.R., Karpov V.M., Zonov Ya.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 434–440.] doi 10.1134/S1070428020030112
4. Меженкова Т.В., Синяков В.Р., Карпов В.М., Зонов Я.В., Гатиллов Ю.В., Платонов В.Е. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 546–553. [Mezhenkova T.V., Sinyakov V.R., Karpov V.M., Zonov Ya.V., Gatilov Yu.V., Platonov V.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 545–553.] doi 10.1134/S107042801804005X
5. Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1990**, 1114–1120. [Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E. *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* **1990**, *39*, 1000–1004.]
6. Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1992**, 1419–1424. [Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E. *Bull. Russ. Acad. Sci. Chem. Sci.* **1992**, *41*, 1110–1114.]
7. Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E., Sinyakov V.R. *J. Fluor. Chem.* **2002**, *117*, 73–81. doi 10.1016/S0022-1139(02)00196-3
8. Sakamoto Y., Suzuki T. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 8111–8116. doi 10.1021/acs.joc.7b01383
9. Синяков В.Р., Меженкова Т.В., Карпов В.М., Платонов В.Е., Рыбалова Т.В., Гатиллов Ю.В. *ЖОрХ.* **2003**, *39*, 886–891. [Sinyakov V.R., Mezhenkova T.V., Karpov V.M., Platonov V.E., Rybalova T.V., Gatilov Yu.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, *39*, 837–842.] doi 10.1023/B:RUJO.0000003162.41792.ad
10. Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е., Синяков В.Р., Щеголева Л.Н. *ЖОрХ.* **2002**, *38*, 1210–1217. [Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E., Sinyakov V.R., Shchegoleva L.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 1158–1165.] doi 10.1023/A:1020901526459
11. Pozdnyakovich Yu.V., Shteingarts V.D. *J. Fluorine Chem.* **1974**, *4*, 283–296. doi 10.1016/S0022-1139(00)80865-9
12. Береговая И.В., Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е., Чуйков И.П. *ЖОрХ.* **2012**, *48*, 525–530. [Beregovaya I.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E., Chuikov I.P. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, *48*, 523–528.] doi 10.1134/S1070428012040100
13. Платонов В.Е., Сенченко Т.В., Якобсон Г.Г. *ЖОрХ.* **1976**, *12*, 816–821. [Platonov V.E., Senchenko T.V., Yakobson G.G. *J. Org. Chem. USSR.* **1976**, *12*, 818–823.]

Interaction of Perfluorobenzocyclobutene with Isomeric Tetrafluorobenzenes in SbF_5 Medium

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

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

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

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

Received March 10, 2021; revised March 21, 2021; accepted March 23, 2021

The reactions of perfluorobenzocyclobutene (1 mol) with isomeric tetrafluorobenzenes (2 mol) in SbF_5 medium and further treatment of the reaction mixtures with HF lead to 1,2-bis(tetrafluorophenyl)perfluorobenzocyclobutenes. When the reaction mixtures are treated with water (3,4,5,6-tetrafluorobenzene-1,2-diyl)bis[(tetrafluorophenyl)methanones] are obtained. Along with them, the reactions with 1,2,4,5- and 1,2,3,4-tetrafluorobenzenes give 4,5,6,7-tetrafluoro-1,3,3-tris(tetrafluorophenyl)-1,3-dihydro-2-benzofuran-1-ols, and in the reaction with 1,2,3,4-tetrafluorobenzene, {2-[bis(2,3,4,5-tetrafluorophenyl)methyl]-3,4,5,6-tetrafluorophenyl}(2,3,4,5-tetrafluorophenyl)methanone is also formed.

Keywords: perfluorobenzocyclobutene, tetrafluorobenzene, cation, skeletal transformations, antimony pentafluoride