

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРФТОРБЕНЗОЦИКЛОАЛКЕНОНОВ И ДРУГИХ ПОЛИФТОРАРИЛКЕТОНОВ В СПИРТЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ LiBH_4

© 2022 г. С. Ван^{a, b}, Д. С. Голохвастова^{a, b}, Я. В. Зонов^{a, b, *}, В. М. Карпов^a,
Т. В. Меженкова^a, Ю. В. Гатиллов^a

^a ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН»,
Россия, 630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 9

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

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

Поступила в редакцию: 12.11.2021 г.

После доработки 24.11.2021 г.

Принята к публикации 26.11.2021 г.

При взаимодействии полифторбензоциклоалкен-1-онов, перфтор-2,3-дигидробензофуран-3-она, перфторированных ароматических и алкилароматических кетонов с тетрагидроборатом лития в эфире образуются соответствующие спирты. Наряду с ними, в реакциях перфторированных 2-метил- и 2-гидрокси-2-фенилбензоциклобутенонов с LiBH_4 получают продукты раскрытия четырехчленного цикла – (перфтор-2-винилфенил)метанол и (2-гидроксиметилтетрафторфенил)(пентафторфенил)метанол соответственно. При восстановлении дикарбонильных производных перфторированных бензоциклобутена, индана и тетралина образуются полифторированные бензоциклоалкендиолы.

Ключевые слова: полифторированный спирт, бензоциклобутенон, инданон, тетралон, восстановление, тетрагидроборат лития

DOI: 10.31857/S0514749222060040, **EDN:** CWGRPW

ВВЕДЕНИЕ

В химии углеводородов известно множество реакций карбонилирования спиртов, алкилгалогенидов, алкенов и ряда других соединений, протекающих с присоединением оксида углерода к катионам, образующимся из этих соединений в кислотных системах и приводящим к получению производных карбоновых кислот [1–3]. Для полифторированных соединений известен лишь ряд примеров карбонилирования перфторбензоциклоалкенов в системе CO-SbF_5 [4–7], которое для производных индана и тетралина протекает с сохранением алифатического цикла, а в случае производных бензоциклобутена карбонилирование сопровождается раскрытием или расширением

четырёхчленного цикла. До появления работ [4–7] для полифторорганических соединений были описаны лишь примеры обратной реакции – декарбонилирование фторированных ацилгалогенидов под действием кислот Льюиса [8–10]. Среди других полифторированных соединений в качестве перспективных субстратов, потенциально способных подвергаться карбонилированию, могут рассматриваться полифторированные спирты с OH группой в бензильном положении. Из таких спиртов под действием сильных протонных кислот, вероятно, могут быть генерированы катионы, способные присоединять CO. Кроме того, спирты могут оказаться полезными при синтезе других соединений. Так, например, бензоциклобутены с OH

или OR группами в четырехчленном цикле могут представлять интерес для синтеза полициклических соединений [11] в качестве предшественников высоко реакционноспособных *o*-хинодиметанов, поскольку известно, что донорные заместители (ОН, NH₂ и другие) в четырехчленном цикле облегчают его электроциклическое раскрытие [12].

В связи с вышеизложенным в работе изучено взаимодействие доступных моно- и дикарбонильных производных перфторированных бензоциклобутена, индана и тетралина, а также ряда других полифторированных арилкетонов с LiBH₄ с целью синтеза из них спиртов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при восстановлении монокарбонильных производных полифторированных бензоциклоалкенов **1a–g** и дигидробензофурана **1h** тетрагидроборатом лития в Et₂O при 0–20°C с высоким выходом получают соответствующие спирты **2a–h** (схема 1).

В реакции перфтор-2-метилбензоциклобутена **1i** с LiBH₄ в качестве основного продукта образуется спирт **2i** в виде двух стереоизомеров в соотношении 84:16 (схема 2). Кроме спирта **2i**, в смеси присутствуют небольшие количества (перфтор-2-винилфенил)метанола (**3**). Последний, по-

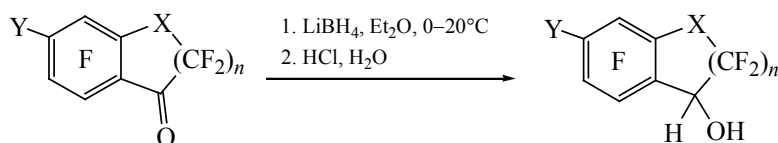
видимому, образуется в результате раскрытия четырёхчленного цикла в интермедиате **A** с последующим отщеплением фторид-иона из карбаниона **B** и восстановлением альдегидной группы в соединении **C**. В отличие от соединения **1a**, возможность раскрытия четырёхчленного цикла в реакции кетона **1i**, по-видимому, связана со стабилизирующим по сравнению с атомом фтора влиянием трифторметильной группы, находящейся у зарядового центра аниона **B** (схема 2).

Восстановление гидроксикетона **1j** тетрагидроборатом лития приводит к образованию диола **2j** в виде двух диастереомеров в соотношении 75:25. Кроме диола **2j**, в смеси содержится небольшое количество продукта раскрытия четырёхчленного цикла – (2-гидроксиметилтетрафторфенил)(пентафторфенил)метанола (**4**) (схема 2).

При взаимодействии дикарбонильных производных перфторированных бензоциклоалкенов **5a–c** с тетрагидроборатом лития в Et₂O при 0–20°C получают диолы **6a–c** в виде *цис, транс*-изомеров (схема 3).

Перфторированные ациклические алкилароматические и ароматические кетоны **7a–c** под действием тетрагидробората лития также восстанавливаются до соответствующих спиртов **8a–c** (схема 4).

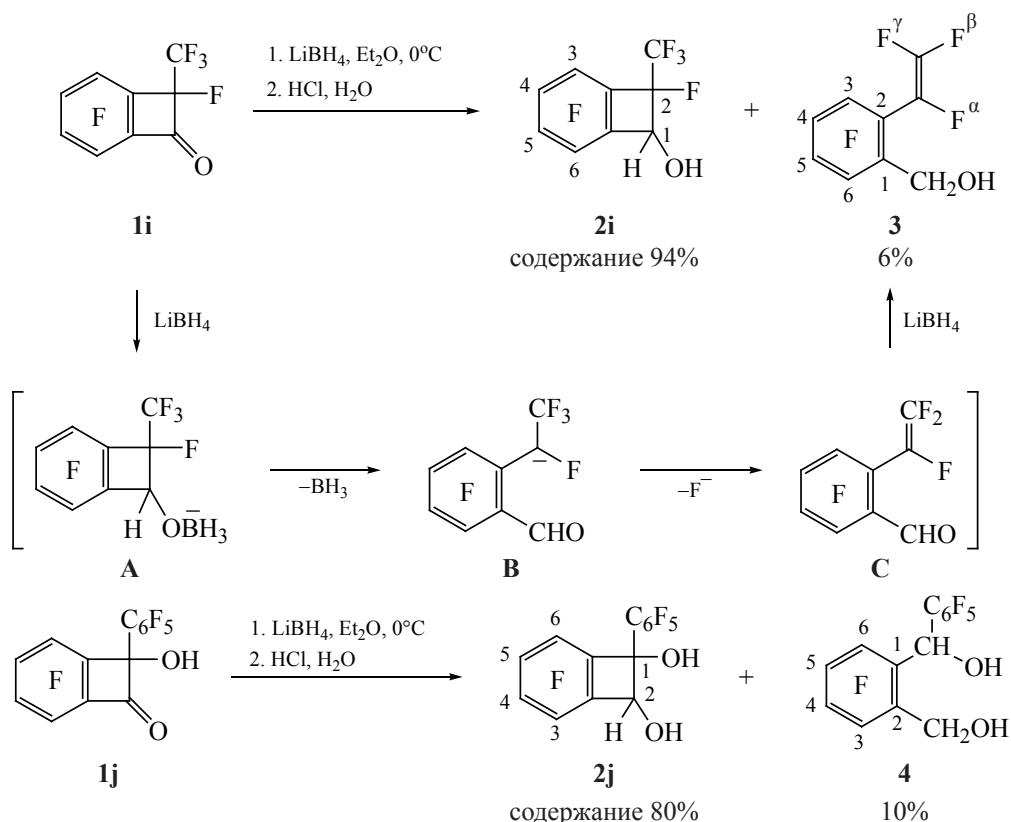
Схема 1



1a–h	<i>n</i>	X	Y	2a–h
1a	0	CF ₂	F	2a , 90%
1b	1	CF ₂	F	2b , 92%
1c	2	CF ₂	F	2c , 92%
1d	1	CFC ₂ F ₅	F	2d , 83% ^a
1e	1	C(C ₂ F ₅) ₂	F	2e , 90%
1f	1	CH ₂	F	2f , 83%
1g	1	CF ₂	OCH ₃	2g , 79%
1h	1	O	F	2h , 81%

^a два изомера в соотношении 58:42

Схема 2



Продукты замены атомов фтора на водород в бензольном кольце не обнаружены. В то же время известно, что в полифторированных спиртах с OH группой в бензильном положении под действием алюмогидрида лития происходит замена *орто*-атома фтора на водород [13].

Гексафторинданон **1f** получен нами в реакции 1,1,2,2,4,5,6,7-октафториндана (**9**) с CF_3COOH в присутствии SbF_5 при 20°C . Соединение **9**, в свою

очередь, синтезировано в результате декарбоксилирования 2,2,3,3,4,5,6,7-октафториндан-1-карбоновой кислоты (**10**) при ее нагревании в ДМФА (схема 5). При этом, наряду с соединением **9**, образуется 1,1,2,4,5,6,7-гептафторинден.

Состав и строение соединений установлены на основании данных элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения и спектроскопии ЯМР ^{19}F . Кроме того, проведён рентге-

Схема 3

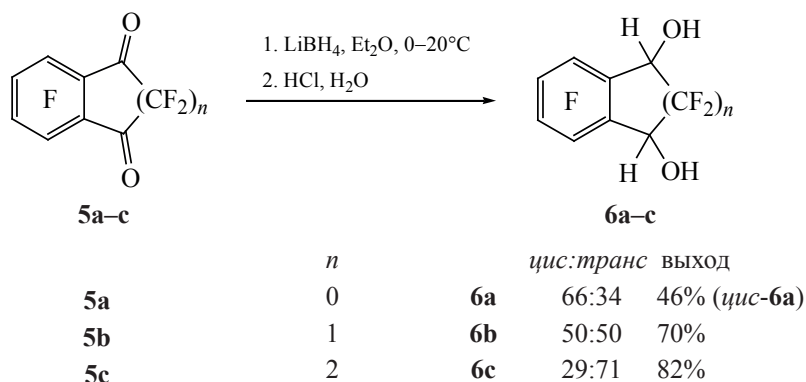
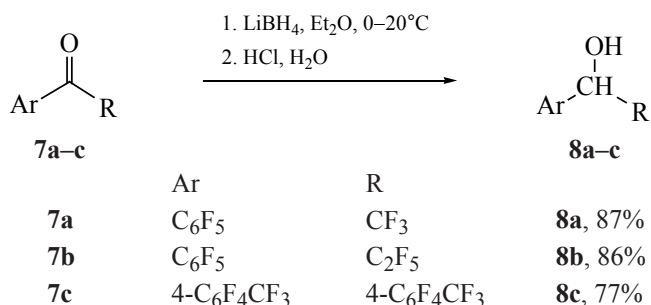


Схема 4



ноструктурный анализ для *цис*-изомера диола **6a**, а также *цис*- и *транс*-изомеров диолов **6b** и **6c** (см. рисунок).

По данным рентгеноструктурного анализа в ячейке кристалла *цис*-изомера **6a** находятся 2 независимые молекулы. Четырёхчленные циклы плоские в пределах ± 0.008 Å. Углы между плоскостями циклов различные – 2.4 и 10.2° для двух молекул. Отметим, что в Кембриджской базе структурных данных нет информации о строении соединений, содержащих бензоциклобутен-1,2-диольный фрагмент.

Конформация *конверт* пятичленного цикла для 2 независимых молекул *транс*-изомера **6b** немного различается выходом атомов C² на 0.130 и 0.465 Å из плоскостей C¹C³C³A³C⁷A. В *цис*-изомере **6b** пятичленный цикл разупорядочен в соотношении 0.65:0.35 с отклонением атома C² на 0.471 и –0.374 Å соответственно.

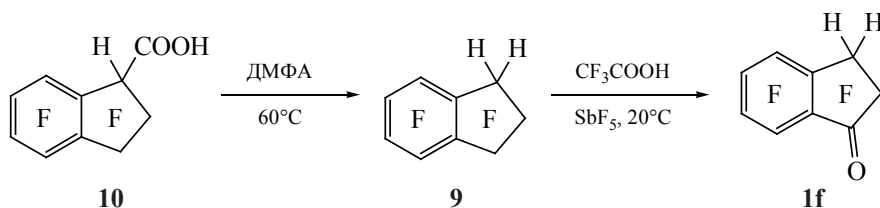
В ячейке кристалла *транс*-изомера **6c** находятся 3 кристаллографически независимые молекулы с практически одинаковой геометрией. Циклогексеновый фрагмент этих молекул имеет конформацию *полукресло* с отклонением атомов C² и C³ от плоскости остальных атомов на 0.347, 0.364, 0.379 и –0.310, –0.271, –0.245 Å соответственно. В кристалле *цис*-изомера **6c** конформация этого цикла ближе к конформации *конверт* с отклонением атомов C² и C³ на 0.475 и 0.187 Å.

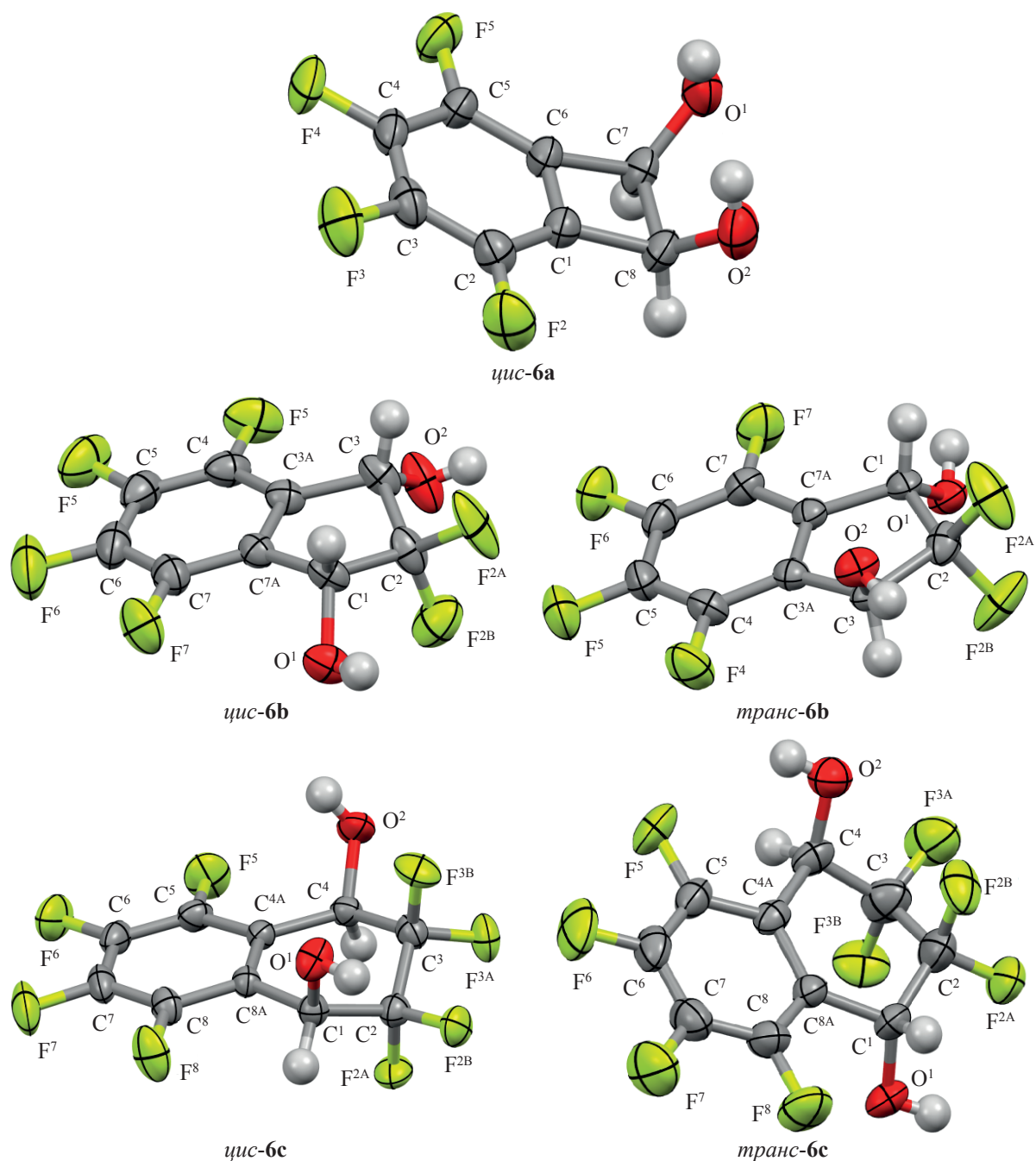
Интересно отметить, что с помощью водородных связей O–H...O в кристалле *цис*-**6a** образуются тетрамеры, в кристаллах *цис*-**6b**, *транс*-**6b** и *цис*-**6c** – слои молекул, а в кристалле *транс*-**6c** – 3D-мотив.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹⁹F и ¹H соединений записывали на приборе Bruker AV-300 (282.4 и 300 МГц), Германия. Сдвиги приведены в слабое поле от C₆F₆ (¹⁹F) и TMC (¹H), внутренний стандарт – C₆F₆, CHCl₃ (7.24 м.д. от TMC) и ацетон-*d*₅ (2.04 м.д. от TMC), нумерация атомов в соединениях приведена на схемах. Элементный состав соединений определяли с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения на приборе Thermo Electron Corporation DFS (Германия) и данных элементного анализа. Состав реакционных смесей устанавливали на основании данных ЯМР ¹⁹F. Рентгеноструктурный анализ *цис*-изомера диола **6a**, а также *цис*- и *транс*-изомеров диолов **6b** и **6c** выполнен на дифрактометре Bruker KAPPA Apex II (MoK_α-излучение, 296 К), США. Учет поглощения проведен по программе SADABS [14]. Структуры расшифрованы прямым методом. Позиции и температурные факторы неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Атомы водорода уточнены в изотропном приближении и в модели *наездник*.

Схема 5





Молекулярное строение *цис*-изомера диола **6a**, а также *цис*- и *транс*-изомеров диолов **6b** и **6c**. Представлены тепловые эллипсоиды 50% вероятности

Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [15] и SHELXL-2018/3 [16]. Кристаллографические данные представлены в таблице. Координаты атомов и их температурные параметры депонированы в Кембриджской базе структурных данных (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Исходные соединения чистоты > 97% синтезированы по описанным методикам [6, 17–22]. LiBH_4 получен из АО НПО «ПИМ-ИНВЕСТ», Москва. Силикагель 60 (0.063–0.200 мм) фирмы Merck. Эфир использовался высушенный над молекулярными ситами 4\AA , остальные реактивы – квалификации не ниже «ч».

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов для соединений *цис*-изомера диола **6a**, а также *цис*- и *транс*-изомеров диолов **6b** и **6c**

Параметр	Соединение				
	<i>цис</i> - 6a	<i>цис</i> - 6b	<i>транс</i> - 6b	<i>цис</i> - 6c	<i>транс</i> - 6c
Брутто-формула	C ₈ H ₄ F ₄ O ₂	C ₉ H ₄ F ₆ O ₂	C ₉ H ₄ F ₆ O ₂	C ₁₀ H ₄ F ₈ O ₂	C ₁₀ H ₄ F ₈ O ₂
Молекулярная масса, г·моль ⁻¹	208.11	258.12	258.12	308.13	308.13
Сингония	моноклинная	ромбическая	моноклинная	ромбическая	моноклинная
Пространственная группа	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	13.0316(6)	11.6898(8)	16.6019(9)	12.6838(6)	10.7070(7)
<i>b</i> , Å	8.2055(3)	8.7457(7)	10.2792(4)	8.8973(3)	19.8381(14)
<i>c</i> , Å	14.9887(7)	18.4495(15)	11.1858(6)	18.2990(8)	15.9005(13)
β, град	107.812(2)	90	107.796(2)	90	102.330(3)
<i>V</i> , Å ³	1525.93(12)	1886.2(3)	1817.56(16)	2065.07(15)	3299.5(4)
<i>Z</i>	8	8	8	8	12
<i>d</i> _{выч} , г·см ⁻³	1.812	1.818	1.887	1.982	1.861
μ, мм ⁻¹	0.192	0.204	0.211	0.230	0.216
Диапазон θ, град	2.82–29.22	2.21–29.17	2.36–27.65	2.23–27.95	2.34–26.03
Число измеренных отражений	22743	13667	25637	46399	47118
Число независимых отражений	4133	2491	4242	2477	6495
<i>R</i> _{int}	0.0413	0.0562	0.0466	0.0396	0.0512
Число отражений с <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	3272	1849	3339	2143	5048
Число параметров	266	213	319	189	541
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0472	0.0755	0.0449	0.0555	0.0553
<i>wR</i> ₂ (по всем <i>I</i>)	0.1345	0.1883	0.1315	0.1605	0.1596
GOOF	1.017	1.085	1.013	0.973	1.025
CCDC номер	2114902	2114903	2114904	2114905	2114906

2,2,4,5,6,7-Гексафторинданон (1f). Смесь 7.33 г (23.95 ммоль) кислоты **10** [6], 1.73 г (96.11 ммоль) воды и 20 мл ДМФА нагревали в колбе 1.5 ч при 60°C, затем добавляли 80 мл 5%-ной соляной кислоты, экстрагировали CH₂Cl₂, сушили MgSO₄. Экстракт, содержащий октафториндан **9** [23] и 1,1,2,4,5,6,7-гептафторинден [24] в соотношении 55:45, промывали 10 мл концентрированной серной кислоты, упаривали до объема 15 мл, добавляли 10 мл 20%-ного олеума, интенсивно перемешивали 2 ч. После расслоения смеси отби-

рали верхний органический слой и отгоняли растворитель. Получали 2.66 г (10.15 ммоль) **1,1,2,2,4,5,6,7-октафториндана (9)** (выход 42%). Последний добавляли при перемешивании к раствору 1.75 г (15.35 ммоль) CF₃COOH в 7.22 г SbF₅ (33.35 ммоль), затем смесь выдерживали 1 ч при 20°C, переносили в 70 мл 5%-ной соляной кислоты, экстрагировали CH₂Cl₂, сушили MgSO₄. Отгоняли растворитель и возгоняли в вакууме (90°C, 10 мм рт.ст.). Перекристаллизовывали из гексана. Выход 2 г (82%). Кетон **1f** описан ранее [6], ког-

да был получен в качестве примесного продукта.

Взаимодействие перфторбензоциклобутен-1-она (1a) с LiBH₄. К смеси 0.10 г (4.59 ммоль) LiBH₄ и 5 мл Et₂O при 0°C и интенсивном перемешивании прибавляли по каплям раствор 0.79 г (3.50 ммоль) кетона **1a** в 2 мл Et₂O. Затем смесь перемешивали 1 ч при 20°C и переносили в 15 мл 5%-ной соляной кислоты. Отбирали органическую фазу, а водную экстрагировали CH₂Cl₂. Объединенный экстракт сушили MgSO₄, отгоняли растворители и перегоняли в вакууме (15 мм рт.ст., *t* бани 120°C). Получали 0.72 г (выход 90%) спирта **2a**.

2,2,3,3,4,5,6-Гексафторбензоциклобутен-1-ол (2a). Т.пл. 57.5–59°C. ИК спектр (CCl₄), ν , см⁻¹: 3589 (ОН), 2964, 2931 (СН), 1518, 1483 [фторированное ароматическое кольцо (ФАР)]. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 2.9 уш.с (1H, ОН), 5.56 м (1H, СН). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д.: 14.9 д.д.д (1F, F⁴), 18.1 д.д.д (1F, F⁵), 24.2 д.д.д (1F, F⁶), 27.0 д.д.д.т (1F, F³), 51.7 д.м (1F, F_B²), 65.6 д.м (1F, F_A²); *J*₂₃ 3.5, *J*₃₄ 19.5, *J*₃₅ 7.5, *J*₃₆ 25.0, *J*₄₅ 17.5, *J*₄₆ 6.0, *J*₅₆ 20.0 Гц. Масс-спектр, *m/z*: 226.9928 [*M* – H]⁺. Найдено, %: С 42.18; Н 0.69; F 50.02. С₈H₂F₆O. Вычислено, %: С 42.13; Н 0.88; F 49.98. (*M* – H) 226.9926.

Взаимодействие перфторфториндан-1-она (1b) с LiBH₄. К смеси 0.61 г (27.98 ммоль) LiBH₄ и 20 мл Et₂O при 0°C и интенсивном перемешивании прибавляли по каплям раствор 6.46 г (23.41 ммоль) кетона **1b** в 20 мл Et₂O. Затем смесь перемешивали 15 мин при 20°C и переносили в 30 мл 5%-ной соляной кислоты. Отбирали органическую фазу, а водную экстрагировали Et₂O. Органический слой сушили MgSO₄, отгоняли Et₂O и перегоняли в вакууме (10 мм рт.ст., *t* бани 120°C). Получали 6.00 г (выход 92%) спирта **2b**.

2,2,3,3,4,5,6,7-Октафторфториндан-1-ол (2b). Жидкость. ИК спектр (CCl₄), ν , см⁻¹: 3593 (ОН), 2937 (СН), 1520 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 3.1 уш.с (1H, ОН), 5.36 д (1H, СН, ³*J*_{HF} 9.5 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д.: 13.8 д.д.д (1F, F⁵), 16.9 д.д.д (1F, F⁶), 21.3 д.д.д (1F, F⁷), 22.6 д.д.д.д (1F, F⁴), 31.7 д.м (1F, F_B²), 40.0 д.м (1F, F_A²), 48.9 д.м (1F, F_B³), 60.4 д.м (1F, F_A³); *J*_{3A3B}

264.0, *J*_{2A2B} 245.0, *J*₃₄ 6.5 и 7.5, *J*₄₅ 20.5, *J*₄₆ 7.5, *J*₄₇ 17.5, *J*₅₆ 18.5, *J*₅₇ 6.0, *J*₆₇ 20.5 Гц. Масс-спектр, *m/z*: 277.9973 [*M*]⁺. Найдено, %: С 38.77; Н 1.07; F 54.46. С₉H₂F₈O. Вычислено, %: С 38.87; Н 0.72; F 54.65. *M* 277.9972.

Взаимодействие перфтортетралин-1-она (1c) с LiBH₄. Аналогично предыдущему эксперименту из 8.87 г (27.20 ммоль) кетона **1c** в 30 мл Et₂O и 0.71 г (32.57 ммоль) LiBH₄ в 35 мл Et₂O (0.5 ч, 20°C; 30 мл 5%-ной HCl) после возгонки в вакууме (100°C, 20 мм рт.ст.) получали 8.19 г (выход 92%) спирта **2c**.

2,2,3,3,4,4,5,6,7,8-Декафтортетралин-1-ол (2c). Т.пл. 59–60.5°C (гексан). ИК спектр (CCl₄), ν , см⁻¹: 3601 (ОН), 2918 (СН), 1525, 1498 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 3.1 уш.с (1H, ОН), 5.42 м (1H, СН). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д.: 13.0 д.д.д (1F, F⁶), 15.8 д.д.д (1F, F⁷), 20.5 д.д.д (1F, F_B² или F_B³), *J*_{AB} 274.0 Гц), 23.2 д.д.д (1F, F⁸), 25.3 д.д.д.д (1F, F⁵), 29.2 д.м (1F, F_B² или F_B³), *J*_{AB} 278.0 Гц), 34.2 д.м (1F, F_A² или F_A³), *J*_{AB} 275.0 Гц), 40.0 д.м (1F, F_A² или F_A³), *J*_{A,B} 278.0 Гц), 50.2 д.м (1F, F_B⁴), *J*_{4A4B} 292.0 Гц), 61.9 д.м (1F, F_A⁴), *J*_{4A4B} 292.0 Гц); *J*_{4A5} 11.0, *J*_{4B5} 27.0, *J*₅₆ 20.5, *J*₅₇ 8.0, *J*₅₈ 12.5, *J*₆₇ 20.5, *J*₆₈ 6.5, *J*₇₈ 20.5 Гц. Масс-спектр, *m/z*: 327.9939 [*M*]⁺. Найдено, %: С 36.76; Н 0.71; F 57.84. С₁₀H₂F₁₀O. Вычислено, %: С 38.87; Н 0.72; F 54.65. *M* 327.9941.

Взаимодействие перфтор-3-этилиндан-1-она (1d) с LiBH₄. Аналогично эксперименту с соединением **1b** из 2.82 г (7.50 ммоль) кетона **1d** в 10 мл Et₂O и 0.20 г (9.36 ммоль) LiBH₄ в 15 мл Et₂O (0.5 ч, 20°C; 15 мл 5% HCl) после перегонки в вакууме (9 мм рт.ст., *t* бани 125°C) получали 2.35 г (выход 83%) спирта **2d**.

2,2,3,4,5,6,7-Гептафтор-3-(пентафторэтил)-индан-1-ол (2d), смесь изомеров в соотношении А:В = 58:42. Жидкость. ИК спектр (пленка), ν , см⁻¹: 3387 (ОН), 2943 (СН), 1514 (ФАР). **Изомер А.** Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 3.3 уш.с (1H, ОН), 5.42 м (1H, СН). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): –11.1 м (1F, F³), 14.0 д.д.д.м (1F, F⁵), 17.2 д.д.д.д (1F, F⁶), 21.4 д.д.д (1F, F⁷), 28.9 м (1F, F⁴), 38.6 д.м [1F, F_B(CF₂)], *J*_{AB} 250 Гц), 42.6 д.м [1F, F_B(CF₂)], *J*_{AB} 296 Гц), 45.0 д.м [1F, F_A(CF₂)], *J*_{AB}

296 Гц], 48.0 д.м [1F, F_A(CF₂), J_{AB} 250 Гц], 82.2 м (3F, CF₃); J₃₆ 4.0, J₄₅ 20.0, J₄₆ 4.5, J₄₇ 16.5, J₅₆ 19.0, J₅₇ 5.5, J₆₇ 20.5 Гц. **Изомер В.** Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 3.4 уш.с (1H, OH), 5.42 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): -9.6 м (1F, F³), 13.1 д.д.д.м (1F, F⁵), 17.2 д.д.д.д (1F, F⁶), 20.6 д.д.д (1F, F⁷), 27.6 м (1F, F⁴), 37.0 д.м [1F, F_B(CF₂), J_{AB} 242.0 Гц], 40.8 д.м [1F, F_B(CF₂), J_{AB} 296.0 Гц], 41.6 д.м [1F, F_A(CF₂), J_{AB} 242.0 Гц], 43.3 д.м [1F, F_A(CF₂), J_{AB} 296.0 Гц], 82.0 м (3F, CF₃); J₃₆ 3.0, J₄₅ 20.0, J₄₆ 4.5, J₄₇ 16.5, J₅₆ 19.0, J₅₇ 5.5, J₆₇ 20.5 Гц. Масс-спектр, *m/z*: 377.9908 [M]⁺. Найдено, %: С 35.22; Н 0.81; F 60.25. С₁₁Н₂F₁₂О. Вычислено, %: С 34.94; Н 0.53; F 60.32. *M* 377.9909.

Взаимодействие перфторфтор-3,3-диэтилин-дан-1-она (1e) с LiBH₄. Аналогично эксперименту с соединением **1b** из 1.17 г (2.47 ммоль) кетона **1e** в 3 мл Et₂O и 0.07 г (3.39 ммоль) LiBH₄ в 9 мл Et₂O (2 ч, 20°C; 15 мл 5% HCl) после перегонки в вакууме (8 мм рт.ст., *t* бани 150°C) получали 1.06 г (выход 90%) спирта **2e**.

2,2,4,5,6,7-Гексафтор-3,3-бис(пентафтор-этил)индан-1-ол (2e). Жидкость. ИК спектр (CCl₄), ν, см⁻¹: 3593 (ОН), 1510 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 3.1 уш.с (1H, OH), 5.51 д.д (1H, CH, *J* 7.0, 10.0 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 13.0 д.д.д.д (1F, F⁵), 15.8 д.д.д (1F, F⁶), 20.6 д.д.д (1F, F⁷), 31.9 м (1F, F⁴), 49.5 д.м [1F, F_B(CF₂), J_{AB} 260.0 Гц], 54.7 д.м [1F, F_B(CF₂), J_{AB} 290.0 Гц], 55.5 д.м [1F, F_A(CF₂), J_{AB} 260.0 Гц], 57.1 д.м [1F, F_A(CF₂), J_{AB} 290.0 Гц], 57.2 д.м [1F, F_B(CF₂), J_{AB} 295.0 Гц], д.м 60.0 [1F, F_A(CF₂), J_{AB} 295.0 Гц], 84.6 м (3F, CF₃); J_{H(1)F(5)} 2.0, J₄₅ 20.5, J₄₆ 8.5, J₄₇ 15.5, J₅₆ 20.0, J₅₇ 5.0, J₆₇ 20.5 Гц. Масс-спектр, *m/z*: 477.9850 [M]⁺. Найдено, %: С 32.49; Н 0.41. С₁₃Н₂F₁₆О. Вычислено, %: С 32.66; Н 0.42. *M* 477.9845.

Взаимодействие 2,2,4,5,6,7-гексафториндан-1-она (1f) с LiBH₄. Аналогично эксперименту с соединением **1b** из 2.24 г (9.32 ммоль) кетона **1f** в 10 мл Et₂O и 0.24 г (11.19 ммоль) LiBH₄ в 10 мл Et₂O (1 ч, 20°C; 15 мл 5%-ной HCl) после перегонки в вакууме (7 мм рт.ст., *t* бани 115°C) получали 1.89 г (выход 83%) спирта **2f**.

2,2,4,5,6,7-Гексафториндан-1-ол (2f). Жидкость. ИК спектр (пленка), ν, см⁻¹: 3363 (ОН), 2943

(CH), 1510 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 2.8 уш.с (1H, OH), 3.35 м (2H, H³), 5.24 д.м (1H, H¹, ³J_{HF} 11.0 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 7.0 д.д.д (1F, F⁶), 9.6 д.д.д (1F, F⁵), 19.5 д.д.д (1F, F⁴), 20.5 д.д.д (1F, F⁷), 48.2 д.д.д.д (1F, F_B²), 58.0 д.д.д.д (1F, F_A²); J_{H(1)F(2A)} 11.0, J_{H(1)F(2B)} 2.0, J_{H(3)F(2A)} 15.5 и 17.5, J_{H(3)F(2B)} 6.5 и 10.5, J_{2A2B} 239.0, J₄₅ 20.5, J₄₆ 2.0, J₄₇ 17.0, J₅₆ 19.0, J₅₇ 4.0, J₆₇ 20.5 Гц. Масс-спектр, *m/z*: 242.0159 [M]⁺. С₉Н₄F₆О. *M* 242.0161.

Взаимодействие 5-метоксиперфториндан-1-она (1g) с LiBH₄. При перемешивании к 6.91 г (31.92 ммоль) SbF₅ добавляли по каплям 2.00 г (6.45 ммоль) 5-метоксиперфториндана. Выдерживали 20 мин при 20°C, затем переносили раствор в 80 мл 5%-ной соляной кислоты, экстрагировали CH₂Cl₂, сушили MgSO₄. Отгоняли растворитель и перегоняли в вакууме (20 мм рт.ст., *t* бани 130°C), получали 1.49 г смеси, содержащей ~85% кетона **1g** [6].

Полученную смесь растворяли в 10 мл Et₂O и прибавляли по каплям к перемешиваемой при 0°C смеси 0.14 г (6.47 ммоль) LiBH₄ в 10 мл Et₂O. Затем смесь перемешивали 2 ч при 20°C и переносили в 15 мл 5%-ной соляной кислоты. Отбирали органическую фазу, а водную экстрагировали CH₂Cl₂. Объединенный экстракт сушили MgSO₄, отгоняли растворители и хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – смесь CHCl₃–Et₂O, 20:1). Получали 1.25 г спирта **2g** (выход на кетон **1g** 79%, на 5-метоксиперфториндан – 67%).

5-Метокси-2,2,3,3,4,6,7-гептафторперфториндан-1-ол (2g). Т.пл. 43–45°C. ИК спектр (CCl₄), ν, см⁻¹: 3425 (ОН), 2962 (CH), 1533, 1506 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 3.0 уш.с (1H, OH), 4.12 с (3H, CH₃), 5.34 д (1H, H¹, ³J_{HF} 9.5 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 18.9 д.д (1F, F⁷), 20.4 д.д (1F, F⁶), 26.6 д.д.д.д.к (1F, F⁴), 31.8 д.м (1F, F_B²), 40.1 д.м (1F, F_A²), 48.6 д.м (1F, F_B³), 60.5 д.м (1F, F_A³); J_{2A2B} 243.0, J_{3A3B} 262.0, J₄₆ 10.0, J₄₇ 17.5, J₃₄ 6.5 и 8.5, J₆₇ 20.0, J_{F(4)CH₃} 1.5 Гц. Масс-спектр, *m/z*: 290.0175 [M]⁺. С₁₀Н₅F₇О₂. *M* 290.0172.

Взаимодействие перфтор-2,3-дигидробензофуран-3-она (1h) с LiBH₄. Аналогично эксперименту с соединением **1b** из 2.88 г (11.90 ммоль) кетона **1a** в 15 мл Et₂O и 0.31 г (14.22 ммоль) LiBH₄ в 15 мл Et₂O (0.5 ч, 20°C; 15 мл 5%-ной HCl) после

перегонки в вакууме (10 мм рт.ст., t бани 120°C) получали 2.36 г (выход 81%) спирта **2h**.

2,2,4,5,6,7-Гексафтор-2,3-дигидробензофуран-3-ол (2h). Т.пл. 46–46.8°C. ИК спектр (КВг), ν , см⁻¹: 3377 (ОН), 1533, 1502 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 2.9 уш.с (1H, OH), 5.48 д [1H, CH, $J_{H(3)F(2A)}$ 9.0 Гц]. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д.: 0.2 д.д (1F, F⁵), 2.5 д.д (1F, F⁷), 12.5 д.д.д (1F, F⁶), 20.5 д.д.д (1F, F⁴), 74.3 д.д (1F, F^{2B}), 86.6 д.д (1F, F^{2A}); J_{AB} 145.0, $J_{H(3)F(2A)}$ 9.0, $J_{H(3)F(2B)}$ 2.0, J_{45} 21.5, J_{46} 4.0, J_{47} 15.0, J_{56} 19.5, J_{67} 19.5 Гц. Масс-спектр, m/z : 243.9959 [M]⁺. C₈H₂F₆O₂. M 243.9954.

Взаимодействие перфтор-2-метилбензоциклубутен-1-она (1i) с LiBH₄. Аналогично эксперименту с соединением **1a** из 1.00 г (3.62 ммоль) кетона **1i** в 3 мл Et₂O и 0.10 г (4.59 ммоль) LiBH₄ в 7 мл Et₂O (0.5 ч, 0°C; 20 мл 5%-ной HCl) после отгонки растворителей получали смесь (0.94 г), содержащую соединение **2i** (смесь диастереомеров, A:B = 84:16) и соединение **3** (**2i:3** = 94:6), которую хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – CH₂Cl₂). После возгонки основной фракции (100°C, 40 мм рт.ст.) получали 0.54 г (выход 54%) смеси диастереомеров (A:B = 82:18). Также была получена фракция (0.09 г), содержащая ~70% соединения **3**, аналитический образец которого (0.01 г) был получен повторной хроматографией.

2-Трифторметил-2,3,4,5,6-пентафторбензоциклубутен-1-ол (2i), смесь изомеров (A:B = 82:18). Жидкость. ИК спектр (пленка), ν , см⁻¹: 3396 (ОН), 2951 (СН), 1520, 1485 (ФАР). **Изомер А**. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 3.5 уш.с (1H, OH), 5.55 д [1H, CH, $J_{HF(2)}$ 4.5 Гц]. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 3.4 м (1F, F²), 14.8 д.д.д (1F, F⁴), 18.0 д.д.д.д (1F, F⁵), 23.2 д.д.д (1F, F⁶), 26.2 д.д.д.д.к (1F, F³), 86.0 д.д (3F, CF₃); $J_{F(2)CF_3}$ 9.5, J_{23} 4.0, J_{25} 3.5, $J_{F(3)CF_3}$ 2.5, J_{34} 19.5, J_{35} 7.5, J_{36} 24.5, J_{45} 17.5, J_{46} 5.5, J_{56} 19.5 Гц. **Изомер В**. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 3.3 уш.с (1H, OH), 5.60 с (1H, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): -12.0 м (1F, F²), 15.2 д.д.д (1F, F⁴), 18.4 д.д.д.д (1F, F⁵), 24.5 д.д.д (1F, F⁶), 27.1 д.д.д.д.к (1F, F³), 82.3 д.д (3F, CF₃); $J_{F(2)CF_3}$ 11.0, J_{23} 4.0, J_{25} 4.5, $J_{F(3)CF_3}$ 3.0, J_{34} 19.0, J_{35} 8.0, J_{36} 24.5, J_{45} 18.0, J_{46} 6.0, J_{56}

19.5 Гц. Масс-спектр, m/z : 277.9964 [M]⁺. C₉H₂F₈O. M 277.9972.

(Перфтор-2-винилфенил)метанол (3). Жидкость. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.85 уш.с (1H, OH), 4.72 с (2H, CH₂). ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д.: -2.9 д.д. (1F, F^a), 8.1 м (1F, F⁴), 12.3 д.д.д.д (1F, F⁵), 20.0 д.д.д.д.т (1F, F⁶), 26.7 д.д.д.д.д.д (1F, F³), 48.9 д.д.д (1F, F⁷), 65.3 д.д.д (1F, F⁸); $J_{CH_2F(6)}$ 2.0, $J_{\alpha\gamma}$ 118.0, $J_{\alpha\beta}$ 32.5, $J_{\alpha\delta}$ 3.0, $J_{\alpha\epsilon}$ 4.0, $J_{\beta\gamma}$ 63.0, $J_{\beta\delta}$ 3.0, $J_{\gamma\delta}$ 13.0, J_{34} 21.0, J_{35} 6.0, J_{36} 12.5, J_{45} 20.0, J_{46} 4.0, J_{56} 21.0 Гц. Масс-спектр, m/z : 260.0062 [M]⁺. C₉H₃F₇O. M 260.0067.

Взаимодействие перфтор-2-гидрокси-2-фенилбензоциклубутен-1-она (1j) с LiBH₄. Аналогично эксперименту с соединением **1b** из 0.99 г (2.66 ммоль) кетона **1j** в 7 мл Et₂O и 0.15 г (6.88 ммоль) LiBH₄ в 5 мл Et₂O (1 ч, 0°C; 25 мл 5%-ной HCl) после отгонки растворителей получали смесь (0.98 г), содержащую 80% соединения **2j** (смесь диастереомеров, A:B = 75:25) и 10% соединения **4**, которую хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – CH₂Cl₂). Получали 0.43 г (выход 43%) соединения **2j** (изомер A) и 0.06 г (выход 6%) соединения **4**.

1-Пентафторфенил-3,4,5,6-тетрафторбензоциклубутен-1,2-диол (2j), изомер А. Т.пл. 79.5–83.0°C (гексан–CCl₄). ИК спектр (КВг), ν , см⁻¹: 3417 (ОН), 2920, 2850 (СН), 1520, 1508, 1485 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 4.61 с (1H, OH), 4.65 с (1H, OH), 5.38 с (1H, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д.: 0.7 м (2F, F^{мета}), 9.5 т.т (1F, F^{пара}), 12.7 д.д.д (1F, F⁵), 13.1 д.д.д (1F, F⁴), 19.7 м (2F, F^{орто}), 20.8 д.д.д (1F, F³), 27.8 т.д.д.д (1F, F⁶); $J_{пара,мета}$ 20.5, $J_{пара,орто}$ 2.5, $J_{орто6}$ 32.0, J_{34} 20.0, J_{35} 4.0, J_{36} 24.0, J_{45} 17.5, J_{46} 6.5, J_{56} 19.5 Гц. Масс-спектр, m/z : 373.9986 [M]⁺. C₁₄H₃F₉O₂. M 373.9984. **Изомер В**. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 5.30 с (1H, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 0.5 м (2F, F^{мета}), 9.6 т.т (1F, F^{пара}), 12.2 д.д.д (1F, F⁵), 12.7 д.д.д (1F, F⁴), 20.7 ш.с (2F, F^{орто}), 21.2 д.д.д (1F, F³), 25.1 д.д.т.д (1F, F⁶); $J_{пара,мета}$ 21.0, $J_{пара,орто}$ 3.0, $J_{орто6}$ 16.0, J_{34} 20.0, J_{35} 4.5, J_{36} 24.0, J_{45} 18.0, J_{46} 6.0, J_{56} 19.5 Гц.

(2-Гидроксиметилтетрафторфенил)(пентафторфенил)метанол (4). Т.пл. 95–96.5°C (гексан–

CH₂Cl₂). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3443, 3172 (ОН), 2972, 2916 (СН), 1525, 1500, 1438 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 3.2 уш.с (2Н, ОН), 4.91 д.д [1Н, Н_B(CH₂), J_{AB} 12.5, $J_{H(B)F(3)}$ 2.0 Гц], 5.01 д.д [1Н, Н_A(CH₂), J_{AB} 12.5, $J_{H(A)F(3)}$ 3.0 Гц], 6.57 с (1Н, СН). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д.: 0.5 м (2F, F^{мета}), 6.9 д.д.д (1F, F-4), 7.4 д.д.д (1F, F-5), 8.5 т.т (1F, F^{пара}), 19.0 м (2F, F^{орто}), 19.7 д.д.д.д (1F, F-3), 21.8 д.д.т.д (1F, F-6); $J_{H(A)F(3)}$ 3.0, $J_{H(B)F(3)}$ 2.0, $J_{пара,мета}$ 21.0, $J_{пара,орто}$ 2.5, $J_{орто}$ 8.5, J_{56} 21.0, J_{46} 4.0, J_{36} 11.5, J_{45} 20.5, J_{35} 3.5, J_{34} 21.5 Гц. Масс-спектр, m/z : 358.0029 [$M - H_2O$]⁺. Найдено, %: С 44.85; Н 1.45; F 45.43. C₁₄H₅F₉O₂. Вычислено, %: С 44.70; Н 1.34; F 45.45. ($M - H_2O$) 358.0035.

Взаимодействие перфторбензоциклобутендиона (5а) с LiBH₄. Аналогично эксперименту с соединением **1b** из 1.97 г (9.66 ммоль) дикетона **5а** в 10 мл Et₂O и 0.45 г (20.64 ммоль) LiBH₄ в 20 мл Et₂O (10 мин, 0°C; 20 мл 5%-ной HCl) после отгонки растворителей получали смесь, содержащую ~75% изомеров диола **6а** (*цис:транс* = 66:34), которую перекристаллизовали из CCl₄. Получали 0.93 г (выход 46%) изомера *цис-6а*.

3,4,5,6-Тетрафторбензоциклобутен-1,2-диол (6а), изомер цис-6а. Т.пл. 127–131°C (CCl₄). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3444 (ОН), 2983, 2953 (СН), 1510, 1485 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H [(CD₃)₂CO], δ , м.д.: 5.07 д (2Н, ОН, $J_{СНОН}$ 7.0 Гц), 5.42 д (2Н, СН, $J_{СНОН}$ 7.0 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F [(CD₃)₂CO], δ , м.д.: 9.5 м (2F, F^{4,5}), 21.8 м (2F, F^{3,6}). Масс-спектр, m/z : 208.0140 [M]⁺. Найдено, %: С 45.62; Н 1.95; F 36.42. C₈H₄F₄O₂. Вычислено, %: С 46.17; Н 1.94; F 36.52. M 208.0142. **Изомер транс-6а.** Спектр ЯМР ¹H [(CD₃)₂CO] (из спектра смеси *цис-*, *транс*-изомеров), δ , м.д.: 4.99 д (2Н, ОН, $J_{СНОН}$ 7.5 Гц), 5.66 д (2Н, СН, $J_{СНОН}$ 7.5 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F [(CD₃)₂CO] (из спектра смеси *цис-*, *транс*-изомеров), δ , м.д.: 9.5 м (2F, F^{4,5}), 20.8 м (2F, F^{3,6}).

Взаимодействие перфториндан-1,3-диона (5b) с LiBH₄. Аналогично эксперименту с соединением **1b** из 4.29 г (16.89 ммоль) кетона **5b** в 25 мл Et₂O и 0.81 г (37.16 ммоль) LiBH₄ в 25 мл Et₂O (0.5 ч, 0°C; 50 мл 5% HCl) после возгонки в вакууме (100°C, 15 мм рт.ст.) получали 3.03 г (выход 70%) диола **6b** (*цис:транс* = 50:50). Хроматографией 0.40 г этой смеси изомеров на колонке с силикагелем (элюент – смесь CH₂Cl₂–Et₂O, 4:1) получали

0.016 г изомера *транс-6b*, 0.046 г изомера *цис-6b*, а также 0.23 г смеси изомеров диола **6b**.

2,2,4,5,6,7-Гексафториндан-1,3-диол (6b). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹ (смесь *цис-* и *транс*-изомеров): 3298 (ОН), 2939 (СН), 1511 (ФАР). **Изомер цис-6b.** Т.пл. 120–121°C (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H [(CD₃)₂CO], δ , м.д.: 5.28 д.д.д [2Н, СН, $^3J_{HF(2A)}$ 11.0, $^3J_{HF(2B)}$ 4.0, $J_{СНОН}$ 7.5 Гц], 5.74 д (2Н, ОН, $J_{СНОН}$ 7.5 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F [(CD₃)₂CO], δ , м.д.: 8.5 м (2F, F^{5,6}), 19.7 (2F, F^{4,7}), 36.6 д.т (1F, F²_B), 52.9 д.т (1F, F²_A); $^3J_{HF(2A)}$ 11.0, $^3J_{HF(2B)}$ 4.0, J_{2A2B} 240.0 Гц. Масс-спектр, m/z : 258.0104 [M]⁺. C₉H₄F₆O₂. M 258.0110. **Изомер транс-6b.** Т.пл. 120–122°C (CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H [(CD₃)₂CO], δ , м.д.: 5.46 к (2Н, СН, $^3J_{HF}$ 7.0, $J_{СНОН}$ 7.0 Гц), 5.73 д (2Н, ОН, $J_{СНОН}$ 7.0 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F [(CD₃)₂CO], δ , м.д.: 8.7 м (2F, F^{5,6}), 18.9 (2F, F^{4,7}), 40.9 т (2F, F², $^3J_{HF}$ 7.0 Гц). Масс-спектр, m/z : 258.0111 [M]⁺. C₉H₄F₆O₂. M 258.0110. Найдено, % (смесь *цис-* и *транс*-изомеров): С 41.73; Н 1.75; F 44.37. C₉H₄F₆O₂. Вычислено, %: С 41.88; Н 1.56; F 44.16.

Взаимодействие перфтортетралин-1,4-диона (5с) с LiBH₄. Аналогично эксперименту с соединением **1b** из 3.57 г (11.74 ммоль) дикетона **5с** в 20 мл Et₂O и 0.56 г (25.69 ммоль) LiBH₄ в 10 мл Et₂O (2 ч, 20°C; 30 мл 5%-ной HCl) после возгонки в вакууме (130°C, 3 мм рт.ст.) получали 2.95 г (выход 82%) диола **6с** (смесь *цис:транс* = 29:71). Хроматографией 0.33 г этого диола на колонке с силикагелем (элюент – смесь CH₂Cl₂–Et₂O, 20:1), получали 2 фракции, которые возгоняли в вакууме (120°C, 2 мм рт.ст.). Из первой фракции получали 0.20 г изомера *транс-6с*, из второй – после перекристаллизации из CCl₄ 0.054 г изомера *цис-6с*.

2,2,3,3,5,6,7,8-Октафтортетралин-1,4-диол (6с), изомер цис-6с. Т.пл. 122–123°C (CCl₄). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3387 (ОН), 2951 (СН), 1525 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H [(CD₃)₂CO], δ , м.д.: 5.42 м (2Н, СН), 6.1 уш.с (2Н, ОН). Спектр ЯМР ¹⁹F [(CD₃)₂CO], δ , м.д.: 7.9 м (2F, F^{6,7}), 22.9 м (2F, F^{5,8}), 34.1 д.м (2F, F^{2,3}_B, J_{AB} ~ 265.0 Гц), 39.2 д.м (2F, F^{2,3}_A, J_{AB} ~ 265.0 Гц). Масс-спектр, m/z : 308.0073 [M]⁺. C₁₀H₄F₈O₂. M 308.0078. **Изомер транс-6с.** Т.пл. 123–124°C (после возгонки). Спектр ЯМР ¹H [(CD₃)₂CO], δ , м.д.: 5.43 м (2Н, СН), 6.11 д (2Н, ОН, $J_{СНОН}$ 7.0 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F [(CD₃)₂CO],

δ , м.д.: 8.2 м (2F, F^{6,7}), 21.5 м (2F, F^{5,8}), 30.1 д.м (2F, F_B^{2,3}, $J_{AB} \sim 275.0$ Гц), 44.9 д.м (2F, F_A^{2,3}, $J_{AB} \sim 275.0$ Гц). Масс-спектр, m/z : 308.0076 [M]⁺. C₁₀H₄F₈O₂. M 308.0078. Найдено, % (смесь *цис*- и *транс*-изомеров): С 38.56; Н 1.23; F 49.08. C₁₀H₄F₈O₂. Вычислено, %: С 38.98; Н 1.31; F 49.33.

Взаимодействие перфторацетофенона (7а) с LiBH₄. Аналогично эксперименту с соединением **1а** из 3.99 г (15.1 ммоль) кетона **7а** в 10 мл Et₂O и 0.44 г (20 ммоль) LiBH₄ в 30 мл Et₂O (1 ч, 20°C; 20 мл 5%-ной HCl) после возгонки в вакууме (120°C, 760 мм рт.ст.), получали 3.47 г (выход 87%) спирта **8а** [25].

Взаимодействие перфторпропиофенона (7б) с LiBH₄. Аналогично предыдущему эксперименту из 4.24 г (13.50 ммоль) кетона **7б** в 20 мл Et₂O и 0.39 г (17.80 ммоль) LiBH₄ в 15 мл Et₂O (0.5 ч, 20°C; 30 мл 5%-ной HCl) после возгонки в вакууме (20 мм рт.ст., t бани 100°C) получали 3.66 г (выход 86%) спирта **8б**.

1-(Пентафторфенил)-2,2,3,3,3-пентафторпропан-1-ол (8б). Т.пл. 47.5–48.5°C. ИК спектр (CCl₄), ν , см⁻¹: 3608 (ОН), 1524, 1508 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 3.09 уш.с (1H, ОН), 5.53 д [1H, СН, $J_{H(1)F(2B)}$ 20.0 Гц]. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д.: 1.7 м (2F, F^{мета}), 11.7 т.т (1F, F^{пара}), 20.7 м (2F, F^{орто}), 31.4 д.д.т (1F, F^{2B}), 40.4 д.д.д (1F, F^{2A}), 79.9 с (3F, CF₃); J_{2A2B} 276.0, $J_{H(1)F(2A)}$ 5.0, $J_{H(1)F(2B)}$ 20.0, $J_{2Aорто}$ 8.0, $J_{2Bорто}$ 15.0, $J_{мета,пара}$ 21.0, $J_{орто,пара}$ 3.5 Гц. Масс-спектр, m/z : 315.9944 [M]⁺. Найдено, %: С 34.30; Н 0.49; F 59.97. C₉H₂F₁₀O. Вычислено, %: С 34.20; Н 0.64; F 60.10. M 315.9941.

Взаимодействие бис(перфтор-4-метилфенил)метанона (7с) с LiBH₄. Аналогично эксперименту с соединением **1б** из 0.95 г (2.06 ммоль) кетона **7с** в 5 мл Et₂O и 0.05 г (2.48 ммоль) LiBH₄ в 5 мл Et₂O (20 мин, 20°C; 10 мл 5%-ной HCl) после возгонки в вакууме (100°C, 3 мм рт.ст.) получали 0.74 г (выход 77%) спирта **8с** [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие моно- и дикарбонильных производных полифторбензоциклоалкенов и других полифторированных арилкетонс с LiBH₄ в диэтиловом эфире позволяет получать соответствующие спирты с хорошими выходами. Восстановление

полифторбензоциклобутен-1-онов может осложняться частичным раскрытием четырехчленного цикла, селективность восстановления зависит от заместителей в положении 2.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

Сыци Ван благодарит Китайский совет по стипендиям (China Scholarship Council) за финансовую поддержку.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эйдус Я.Т., Лapidус А.Л., Пузицкий К.В., Нефедов Б.К. *Усп. хим.* **1973**, *42*, 442–470. [Eidus Y.T., Lapidus A.L., Puzitskii K.V., Nefedov B.K. *Russ. Chem. Rev.* **1973**, *42*, 199–213.] doi 10.1070/RC1973v042n03ABEN002575.
2. Bahrmann H., Cornils B. *New Syntheses with Carbon Monoxide*. Ed. J.A. Falbe. New York: Springer. **1980**, 226–241.
3. Farooq O., Marcelli M., Prakash G.K.S., Olah G.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 864–867.
4. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E. *J. Fluor. Chem.* **2014**, *162*, 71–77. doi 10.1016/j.jfluchem.2014.03.008
5. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Rybalova T.V., Gatilov Yu.V., Platonov V.E. *J. Fluor. Chem.* **2016**, *188*, 117–125. doi 10.1016/j.jfluchem.2016.06.014
6. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E. *J. Fluor. Chem.* **2018**, *214*, 24–34. doi 10.1016/j.jfluchem.2018.07.014
7. Зонов Я.В., Карпов В.М., Меженкова Т.В. *ЖОрХ.* **2019**, *55*, 1193–1202. [Zonov Ya.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 1103–1112.] doi 10.1134/S1070428019080086

8. Olah G.A., Schleyer P.v.R. *Carbonium Ions*. New York: Wiley-Interscience, **1976**, 5.
9. Krespan C.G., Petrov V.A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3269–3301. doi 10.1021/cr941144x
10. Бардин В.В., Фурин Г.Г., Якобсон Г.Г. *ЖОрХ.* **1984**, *20*, 567–573. [Bardin V.V., Furin G.G., Yakobson G.G. *Russ. J. Org. Chem.* **1984**, *20*, 514–519.]
11. Murakami M. Matsuda T. *Comprehensive Organic Synthesis*. Ed. P. Knochel, G.A. Molander. London: Elsevier. **2014**, *5*, 752–763.
12. Oppolzer W. *Synthesis.* **1978**, 793–802. doi 10.1055/S-1978-24895
13. Герасимова Т.Н., Семиколенова Н.В., Фокин Е.П. *ЖОрХ.* **1978**, *14*, 100–104.
14. SADABS, Bruker, **2001**. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
15. SHELXTL, Bruker, **1997**. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
16. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. C.* **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053229614024218
17. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E. *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 1058–1064. doi 10.1016/j.jfluchem.2007.05.020
18. Зонов Я.В., Карпов В.М., Платонов В.Е. *ЖОрХ.* **2008**, *44*, 212–226. [Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 202–217.] doi 10.1134/S107042800802005X
19. Zonov Ya.V., Wang S, Karpov V.M., Mezhenkova T.V. *J. Fluorine Chem.* **2021**, *249*, 109851, 1–12. doi 10.1016/j.jfluchem.2021.109851
20. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E., Rybalova T.V. *J. Fluorine Chem.* **2013**, *145*, 41–50. doi 10.1016/j.jfluchem.2012.11.004
21. *Синтезы фтороорганических соединений*. Ред. И.Л. Кнунянц, Г.Г. Якобсон. М.: Химия, **1973**.
22. Ditchfield G.E., Pedler A.E. *J. Fluorine Chem.* **1977**, *10*, 441–454. doi 10.1016/S0022-1139(00)82426-4
23. Иванова Е.П. Карпов В.М., Платонов В.Е., Татауров Г.П., Якобсон Г.Г., Яхлакова О.М. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1972**, *21*, 733. [Ivanova E.P., Karpov V.M., Platonov V.E., Tataurov G.P., Yakobson G.G., Yakhlakova O.M. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1972**, *21*, 705.] doi 10.1007/BF00863262
24. Карпов В.М., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н.* **1974**, *4*, 124–129.
25. Coe P.L., Plevy R.G., Tatlow J.C. *J. Chem. Soc. C.* **1966**, 597–603. doi 10.1039/J39660000597

Reduction of Perfluorobenzocycloalkenones and Other Polyfluoroarylketones into Alcohols under the Action of LiBH_4

Siqi Wang^{a, b}, D. S. Golokhvastova^{a, b}, Ya. V. Zonov^{a, b, *}, V. M. Karpov^a,
T. V. Mezhenkova^a, and Yu. V. Gatilov^a

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

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

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

Received November 12, 2021; revised November 24, 2021; accepted November 26, 2021

When polyfluorobenzocycloalken-1-ones, perfluoro-2,3-dihydrobenzofuran-3-one, perfluorinated aromatic and alkylaromatic ketones react with lithium tetrahydroborate in ether, the corresponding alcohols are formed. Along with them, in the reactions of perfluorinated 2-methyl- and 2-hydroxy-2-phenylbenzocyclobutenones with LiBH_4 , the products of the opening of the four-membered ring – (perfluoro-2-vinylphenyl)methanol and (2-hydroxymethyltetrafluorophenyl)(pentafluorophenyl)methanol are obtained, respectively. The reduction of dicarbonyl derivatives of perfluorinated benzocyclobutene, indane, and tetralin leads to the formation of polyfluorinated benzocycloalkenediols.

Keywords: polyfluorinated alcohol, benzocyclobutenone, indanone, tetralone, reduction, lithium tetrahydroborate