

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИФТОРБЕНЗОЦИКЛОБУТЕНОВ С ОЛЕУМОМ

© 2023 г. Д. С. Голохвастова^{a, b}, Я. В. Зонов^{a, b, *}, В. М. Карпов^a, Т. В. Меженкова^a

^a ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН»,
Россия, 630090 Новосибирск, просп. Академика 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: 28.02.2022 г.

После доработки 11.03.2022 г.

Принята к публикации 12.03.2022 г.

При взаимодействии перфторированных 1-метил- и 1-этилбензоциклобутенов, 2-метил- и 2-этилбензоциклобутенов с 20%-ным олеумом при 150°C образуются 3-перфтоалкил-4,5,6,7-тетрафторфталиды и перфтор-3-гидрокси-3-алкилфталиды примерно в равном соотношении. Наряду с ними, в реакции перфтор-2-метилбензоциклобутенена с олеумом при 100°C получен перфтор-2-гидрокси-2-метилбензоциклобутенон. При взаимодействии с олеумом из перфтор-2-фенилбензоциклобутенена образуется перфтор-2-бензоилбензойная кислота, а из полифторбензоциклобутен-1,2-диолов – их циклические сульфаты.

Ключевые слова: полифторированные бензоциклобутен, бензоциклобутенон, 2-гидроксибензоциклобутенон, бензоциклоциклобутен-1,2-диол, фталид, олеум

DOI: 10.31857/S0514749223010032, **EDN:** PEWMII

ВВЕДЕНИЕ

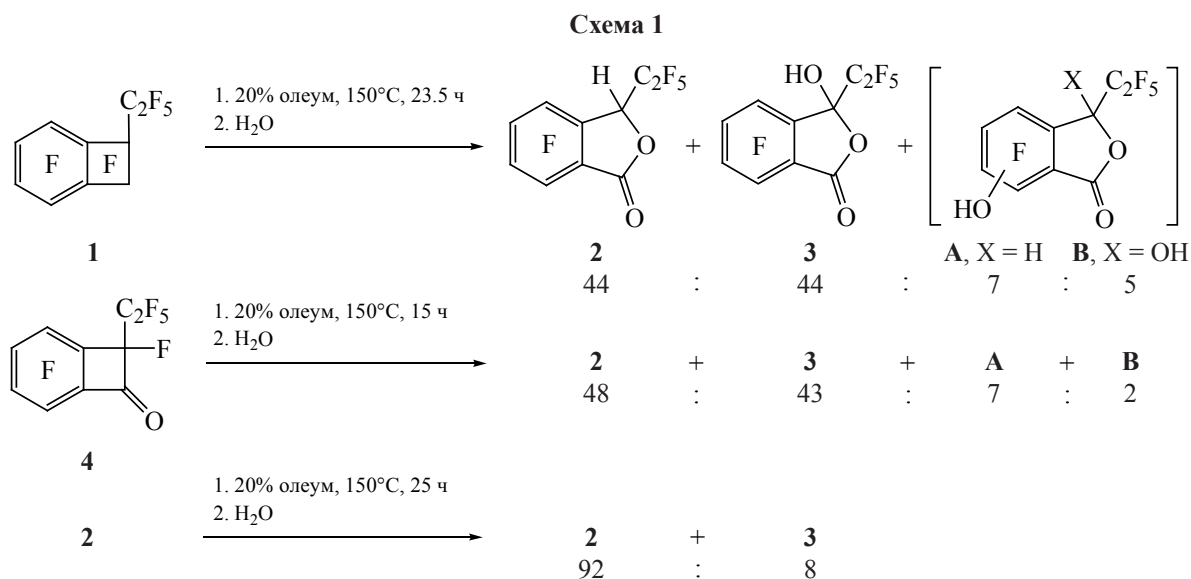
Фторорганические соединения важны для органической химии [1–3], особенно в материаловедении, биомедицине и сельском хозяйстве [1–9]. Потребность во фторорганических соединениях стимулирует исследования, направленные на дальнейшее развитие их химии. Полифторированные 2-гидроксибензоциклобутен-1-оны являются малодоступными, но интересными с точки зрения возможности их использования в синтезе. Так для нефторированных 2-гидроксибензоциклобутен-1-онов и их ацеталей известен ряд превращений, основанных на электроциклическом раскрытии их четырехчленного цикла и используемых в синтезе различных полициклических соединений, в том числе имеющих практическое значение [10–14]. В ряду полифторированных 2-гидроксибензоциклобутен-1-онов описан метод получения перфтор-2-гидрокси-2-фенилбензоциклобутен-

1-она из перфтор-1-фенилбензоциклобутена в системе SiO₂/SbF₅ [15]. В отличие от этого, перфтор-1-алкилбензоциклобутены в аналогичных условиях дают полифторированные алкилфталиды [15]. В то же время сообщалось [16] об образовании перфтор-2-гидрокси-2-метилбензоциклобутенена в реакции перфтор-1-метилбензоциклобутена с олеумом.

В связи с вышеизложенным в настоящей работе изучено взаимодействие ряда полифторбензоциклобутенов, их карбонильных и гидроксипроизводных с олеумом с целью исследования превращений этих соединений в кислотных системах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при взаимодействии перфтор-1-этилбензоциклобутена (**1**) с 20%-ным олеумом при 150°C в запаянной ампуле и последующем гидролизе образуется смесь, содержащая



3-пентафторэтил-4,5,6,7-тетрафторфталид (**2**) и перфтор-3-гидрокси-3-этилфталид (**3**) примерно в равном соотношении. Кроме них в реакционной смеси в небольших количествах присутствуют два соединения, содержащие по 3 атома фтора в бензольном кольце, которые, по-видимому, имеют структуры **A** и **B** (схема 1).

Аналогичная смесь получена при взаимодействии перфтор-2-этилбензоциклобутенона (**4**) с олеумом (схема 1). В отдельном эксперименте показано, что соединение **2** при нагревании с олеумом при 150°C лишь в небольшой степени превращается в гидроксифталид **3** (схема 1). Перфтор-2-гидрокси-2-этилбензоциклобутенон в рассмотрен-

ных реакциях соединений **1**, **2**, **4** не обнаружен, в то время как ранее сообщалось о получении подобного гидроксиметилбензоциклобутенона в реакции перфтор-1-метилбензоциклобутена (**5**) с олеумом при 150°C в атмосфере аргона [16].

В этой связи нами дополнительно изучено взаимодействие соединения **5** с олеумом. Установлено, что при нагревании метилбензоциклобутена **5** с 20%-ным олеумом при 150°C в запаянной ампуле образуется смесь 4,5,6,7-тетрафтор-3-трифторметилфталида (**6**) и перфтор-3-гидрокси-3-метилфталида (**7**) примерно в равном соотношении независимо от заполнения ампулы воздухом или аргоном (схема 2).

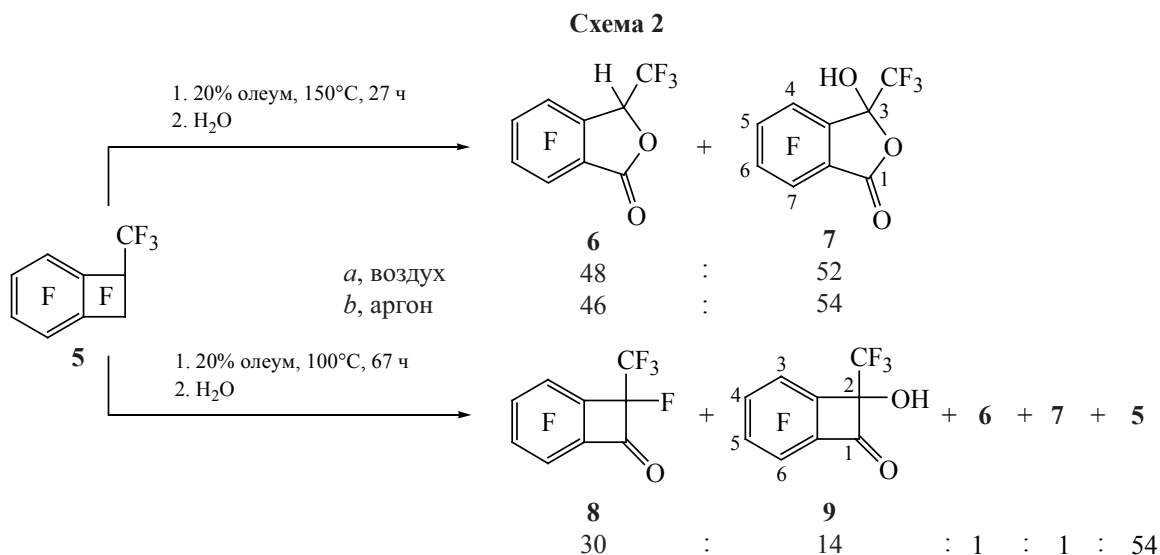
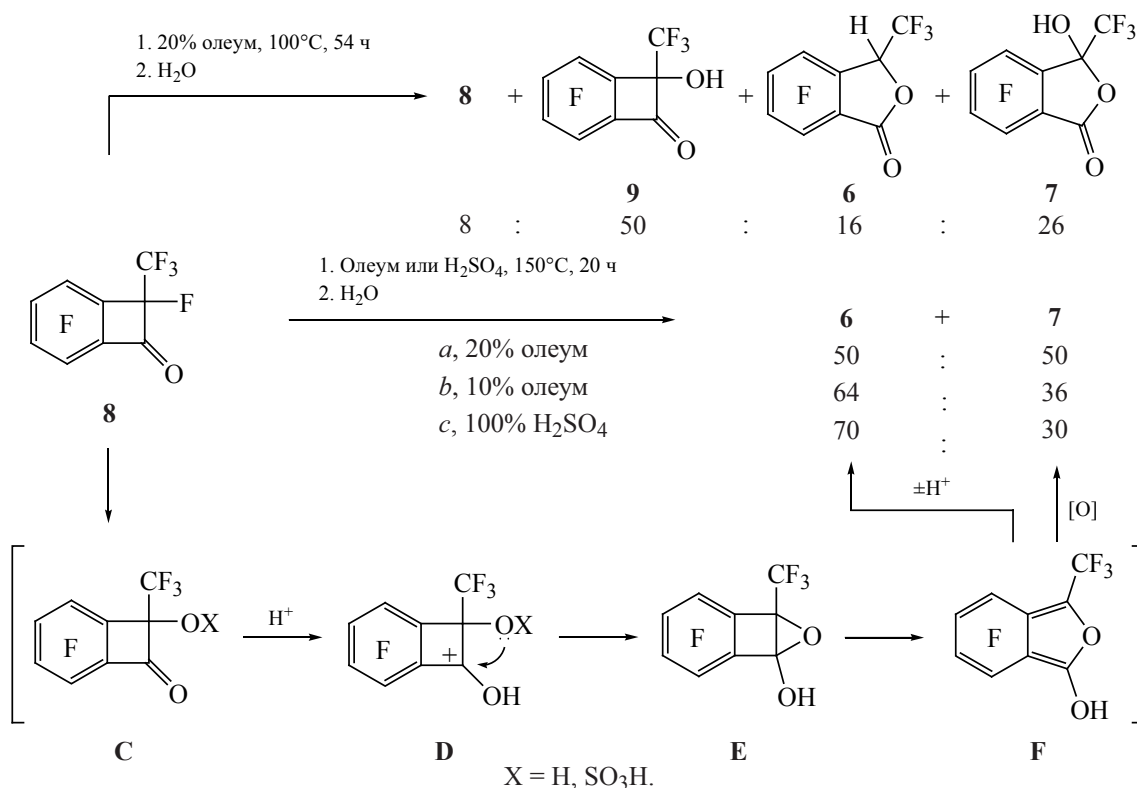


Схема 3



При снижении температуры до 100°C и увеличении времени проведения реакции образуется смесь, в которой, наряду с исходным соединением **5**, содержатся перфтор-2-метилбензоциклобутенон (**8**) и перфтор-2-гидрокси-2-метилбензоциклобутенон (**9**) и появляются полифторфталиды **6** и **7** (схема 2).

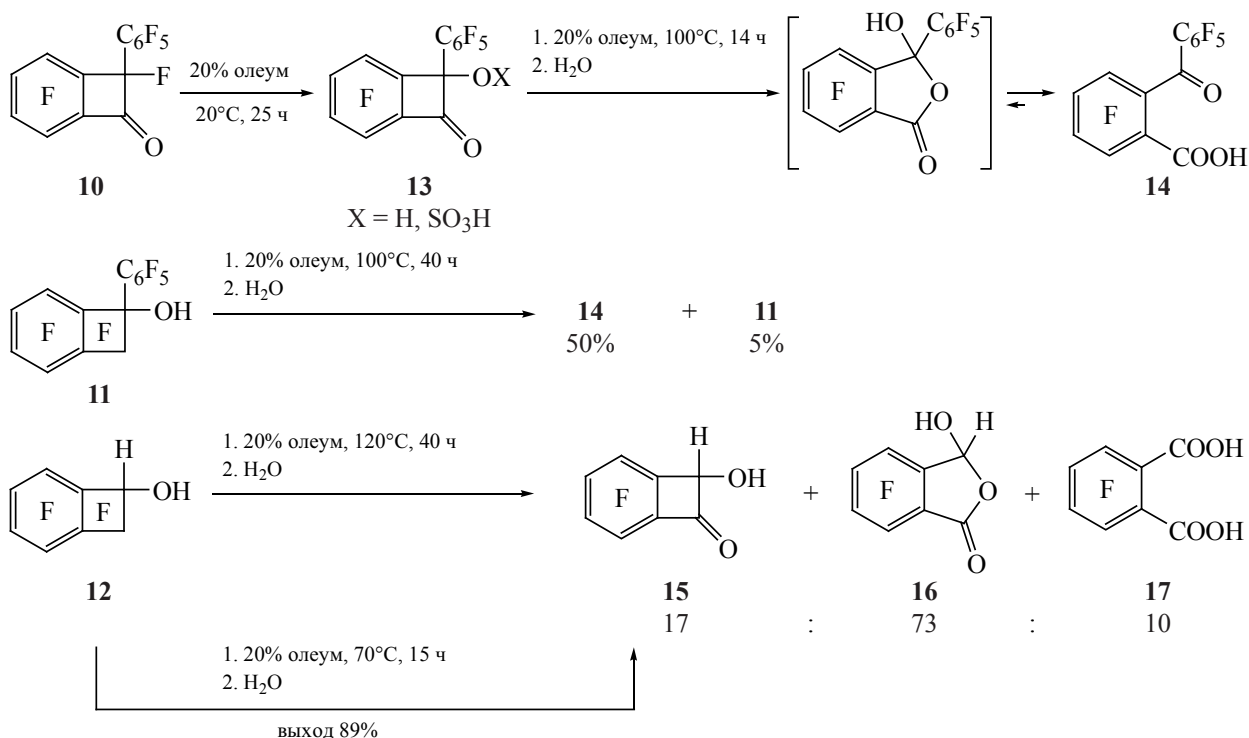
Соединение **5**, в отличие от кислородсодержащих продуктов **6–9**, практически нерастворимо в олеуме, что затрудняет первую стадию его превращения, и добиться преобладания соединения **9** в реакционной смеси не удаётся. Однако из индивидуального кетона **8** в аналогичных условиях соединение **9**, наряду с полифторфталидами **6** и **7**, может быть получено в качестве основного (схема 3). При повышении температуры до 150°C единственными продуктами реакции становятся полифторфталиды **6** и **7**. При этом соотношение соединений **6** и **7** зависит от концентрации олеума: чем ниже его концентрация, тем меньше образуется гидроксифталида **7** (схема 3).

Превращение кетона **8** в соединения **6** и **7**, по-видимому, протекает следующим образом

(схема 3). Из кетона **8** под действием олеума образуется гидроксibuтeнон, вероятно, в виде сульфoэфира **C**, при прoтoнирoвании карбонильной группы которого получается катион **D**. Внутримолекулярная атака катионным центром атома кислорода в катионе **D** приводит к эпоксиду **E**. Это соединение изомеризуется в изобензофуран **F**, из которого в результате присоединения-отщепления прoтoна образуется полифторфталид **6**, а при окислении – гидроксифталид **7**, доля которого уменьшается при снижении концентрации олеума. При этом нельзя исключить частичного превращения соединения **6** в гидроксифталид **7**. Схема образования полифторфталида **6** из соединения **8** аналогична схеме, предложенной [15] для превращения перфтор-1,2-диэтилбензоциклобутена в перфтор-1,3-диэтилфталан-1,3-диол в реакции с SiO₂/SbF₅, а предполагаемая изомеризация эпоксиды **E** в изобензофуран **F** аналогична описанной ранее изомеризации 1,2-дифенил-1,2-эпоксibenзоциклобутена в 1,3-дифенилизобензофуран [17].

Подобные превращения происходят также в реакциях перфтор-2-фенилбензоциклобутенoна (**10**),

Схема 4



перфтор-1-фенилбензоциклобутен-1-ола (**11**) и 2,2,3,4,5,6-гексафторбензоциклобутен-1-ола (**12**) с олеумом (схема 4). Так, при растворении кетона **10** в олеуме при комнатной температуре, согласно данным спектроскопии ЯМР ^{19}F , получается перфтор-2-гидрокси-2-фенилбензоциклобутенон (**13**) (или его сульфозфир). Нагревание полученного раствора при 100°C приводит к образованию перфтор-2-бензоилбензойной кислоты (**14**), наряду с неидентифицированными примесями (схема 4). В отличие от полифторфталидов **3**, **7** данное соединение существует в своей ациклической таутомерной форме **14**, что было показано ранее [15].

Фенилбензоциклобутенон **11** не реагирует с олеумом при 50°C , а в более жестких условиях (100°C) дает кислоту **14**, которая, по-видимому, является продуктом раскрытия цикла в промежуточно образующемся гидроксикетоне **13** (схема 4).

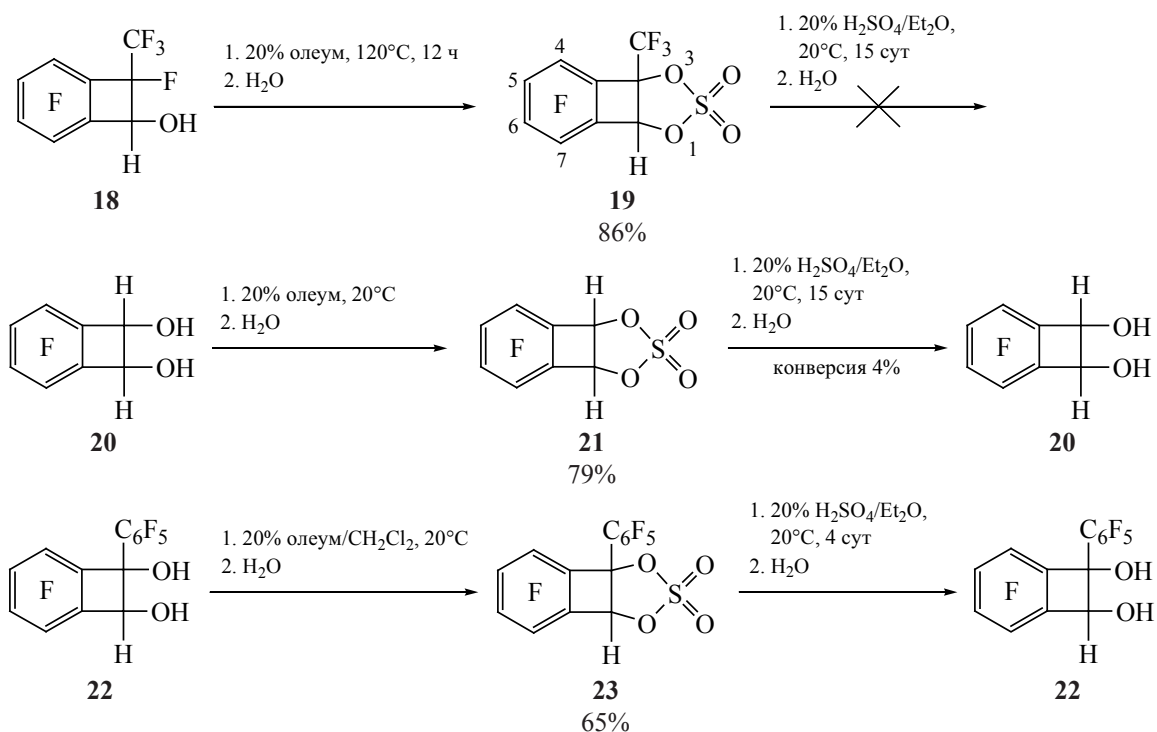
При нагревании спирта **12** с 20%-ным олеумом при 70°C с хорошим выходом получается 2-гидрокси-3,4,5,6-тетрафторбензоциклобутенон **15**. Реакция спирта **12** с олеумом при 120°C приводит к преимущественному образованию 3-гидрокси-4,5,6,7-тетрафторфталида (**16**), наряду с гидроксикетоном **15** и тетрафторфталевой кислотой

(**17**) (схема 4). Превращение соединений **10–12** в продукты **14** и **16** может быть объяснено в рамках схемы 3. Полифторфталиды, отвечающие изомеризации изобензофурановых интермедиатов типа **F**, в данных реакциях не обнаружены, а получены только продукты окисления. Вероятно, это можно объяснить тем, что более донорные в сравнении с перфторалкильными группами заместители (H, C_6F_5) в изобензофурановом интермедиате облегчают его окисление.

При взаимодействии 2,3,4,5,6-пентафтор-2-трифторметилбензоциклобутен-1-ола (**18**) с олеумом образуется циклический сульфат **19** (схема 5). При 100°C данный процесс протекает достаточно медленно (конверсия 35% в течение 6 ч). При увеличении температуры до 120°C была достигнута полная конверсия спирта **18**, и после обработки реакционной массы водой был выделен сульфат **19**, который практически не подвергается гидролизу. В отдельном эксперименте было оказано, что сульфат **19** не изменяется при нагревании его с олеумом даже при 180°C .

3,4,5,6-Тetraфторбензоциклобутен-1,2-диол (**20**) реагирует с олеумом при комнатной температуре с образованием сульфата **21**, который после

Схема 5



обработки реакционной массы водой выделяется практически без разложения (схема 5).

1-Пентафторфенил-3,4,5,6-тетрафторбензоциклобутен-1,2-диол (**22**) в олеуме при комнатной температуре растворяется с большим трудом, для его полного растворения потребовалось нагревание до 80°C. После обработки реакционной массы водой была получена смесь сульфата **23** и диола **22**. При проведении реакции при комнатной температуре в двухфазной системе CH_2Cl_2 /олеум образующийся сульфат **23** переходит в органическую фазу, что позволило получить его в индивидуальном виде (схема 5).

При выдерживании эфирного раствора сульфата **23** с 20%-ной серной кислотой при комнатной температуре в течение 4 сут соединение **23** полностью гидролизует, давая смесь диастереомеров диола **22** в соотношении 20:80. Трифторметильное производное **19** за 15 дней в аналогичных условиях не изменилось, а сульфат **21** гидролизался не более чем на 4% с образованием диола **20** (схема 5).

Состав и строение полученных соединений установлены на основании данных элементного

анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения, спектроскопии ИК, ЯМР ^{19}F и ^1H , а для соединения **2** – и методом ЯМР ^{13}C . Соединения **3**, **14** [15], **6** [18], **7** [19], идентифицированы сравнением их спектров ЯМР ^{19}F и ^1H со спектрами стандартных образцов.

Характеристики продукта, по-видимому, ошибочно описанного [16] как гидроксипутенон **9**, близки характеристикам фталида **6**, полученного в настоящей работе и описанного ранее [18]. Фталид **6** – твердое вещество, а гидроксипутенон **9** – жидкое. В спектре ЯМР ^{19}F фталида **6** сигнал группы CF_3 представляет собой дублет дублетов с $J_{\text{CF}_3-\text{F}^4}$ 14.0 и $J_{\text{CF}_3-\text{H}}$ 5.0 Гц, а в спектре соединения **9** – дублет с $J_{\text{CF}_3-\text{F}^3}$ 2.5 Гц. В спектре ЯМР ^1H фталида **6** сигнал атома Н представляет собой кватер с $J_{\text{H}-\text{CF}_3}$ 5 Гц, а в спектре гидроксипутенона **9** сигнал атома Н группы ОН – уширенный синглет. Кроме того, следует отметить, что в спектрах ЯМР ^{19}F соединения **9**, полифторбензоциклобутенов и сульфатов **19**, **23** величина константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) атомов фтора, находящихся в *para*-положении по отношению друг к другу, составляет 24–26 Гц, а в полифторфталидах она не превышает 20 Гц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на спектрометре Bruker Vector 22, ФРГ. Спектры ЯМР ^{19}F и ^1H записывали на приборе Bruker AV-300 (282.4 и 300 МГц), ФРГ; спектр ЯМР ^{13}C соединения **2** в CDCl_3 – на приборе Bruker AV 400 (100.6 МГц), ФРГ. Сдвиги приведены в слабое поле от C_6F_6 (^{19}F) и ТМС (^1H , ^{13}C), внутренний стандарт – C_6F_6 , CHCl_3 (7.24 м.д.), ацетон- d_5 (δ_{H} 2.04 м.д.) и CDCl_3 (76.9 м.д. от ТМС). Элементный состав соединений определяли с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения на приборе Thermo Electron Corporation DFS, ФРГ. ГХ-МС анализ проводили на приборе Hewlett-Packard G1081A (Agilent, США), включающем газовый хроматограф HP 5890 серии II и масс-селективный детектор HP 5971 (ЭУ, 70 эВ). Состав реакционных смесей устанавливали на основании данных ЯМР ^{19}F , если не указано иное. Для определения содержания соединений в смеси по данным ЯМР ^{19}F в качестве количественного внутреннего стандарта использовали $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$.

По описанным методикам синтезированы исходные соединения: **1** [20], **4**, **8** [21], **5** [22], **6** [18], **7** [19], **10** [15], **11** [23], **12**, **18**, **20**, **22** [24].

Взаимодействие перфтор-1-этилбензоциклобутена (1) с олеумом. Смесь 0.72 г (2.1 ммоль) соединения **1** и 1.5 мл 20%-ного олеума нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 150°C в течение 23.5 ч. Смесь охлаждали до 0°C , переносили в воду со льдом, экстрагировали эфиром. Органический слой сушили MgSO_4 , отгоняли эфир. Получали 0.645 г смеси соединений **2**, **3**, **A**, **B** в соотношении 44:44:7:5. Смесь растворяли в CH_2Cl_2 и промывали насыщенным раствором NaHCO_3 . Из органической фазы отгоняли растворитель, получали 0.225 г соединения **2** (выход 34%). Водную часть подкисляли HCl до $\text{pH} \sim 1$ и экстрагировали эфиром. Экстракт сушили MgSO_4 и отгоняли растворитель. Получали 0.305 г смеси соединений **3**, **A**, **B** в соотношении 81:11:8.

3-Пентафторэтил-4,5,6,7-тетрафторфталид (2). Т.пл $79\text{--}80^\circ\text{C}$. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2974 (CH), 1793 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 5.93 д [^1H , H^3 , $J_{\text{H-F(B)}}$ 17.0 Гц]. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 73.2 д.д.д (C^3 , $^1J_{\text{CH}}$ 162.0, $^2J_{\text{CF}}$

36.0, 26.0 Гц), 110.2 д ($\text{C}^{3\text{a}}$ или $\text{C}^{7\text{a}}$, $^2J_{\text{CF}}$ 12.0 Гц), 122.1 д ($\text{C}^{7\text{a}}$ или $\text{C}^{3\text{a}}$, $^2J_{\text{CF}}$ 16.0 Гц), 110.8 т.к (CF_2 , $^1J_{\text{CF}}$ 261.0, $^2J_{\text{CF}}$ 39.0 Гц), 118.0 к.т (CF_3 , $^1J_{\text{CF}}$ 287.0, $^2J_{\text{CF}}$ 34.0 Гц), 142.7 д.д (C^4 или C^7 , $^1J_{\text{CF}}$ 256.0, $^2J_{\text{CF}}$ 13.0 Гц), 145.0 д.д (C^7 или C^4 , $^1J_{\text{CF}}$ 268.0, $^2J_{\text{CF}}$ 12.0 Гц), 142.7 д.т (C^6 или C^5 , $^1J_{\text{CF}}$ 262.0, $^2J_{\text{CF}}$ 13.0 Гц), 145.8 д.т (C^5 или C^6 , $^1J_{\text{CF}}$ 266.0, $^2J_{\text{CF}}$ 14.0 Гц), 161.4 с (C^1). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д.: 15.7 м (1F , F^6), 22.2 м (1F , F^5), 26.3 м (2F , $\text{F}^{4,7}$), 41.2 д.д (1F , CF_2^{A}) и 32.3 д.д.д (1F , CF_2^{B}), 79.8 с (3F , CF_3); J_{AB} 280.0, J_{BH} 17.0, $J_{4\text{A}}$ 39.0, $J_{4\text{B}}$ 6.0 Гц. Спектр ЯМР ^{19}F (CCl_4), δ , м.д.: 15.3 д.д.д (1F , F^6), 21.9 д.д.д (1F , F^5), 25.7 д.д.д (1F , F^7), 26.5 д.д.д.д (1F , F^4), 41.9 д.д (1F , CF_2^{A}) и 33.1 д.д.д (1F , CF_2^{B}), 80.3 с (3F , CF_3); J_{AB} 280.0, J_{BH} 17.0, $J_{4\text{A}}$ 39.0, $J_{4\text{B}}$ 7.0, J_{45} 20.0, J_{46} 6.0, J_{47} 19.0, J_{56} 18.0, J_{57} 10.0, J_{67} 20.0 Гц. Масс-спектр, m/z : 323.9834 [M] $^+$. $\text{C}_{10}\text{HF}_9\text{O}_2$. M 323.9833.

Соединение А. Спектр ЯМР ^1H [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$] (из спектра смеси соединений **3**, **A**, **B**), δ , м.д.: 9.30 уш.с (ОН, суммарный сигнал соединений **3**, **A**, **B**), 6.55 д [CH , $J_{\text{H-F(B)}}$ 17 Гц]. Спектр ЯМР ^{19}F [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$] (из спектра смеси соединений **3**, **A**, **B**), δ , м.д.: 20.8 д.д (1F , F-Ar , J_{FF} 20.0, 18.0 Гц), 22.5 д.д.д.д (1F , F-4 , $J_{4\text{A}}$ 36.0, J_{FF} 20.0, 18.0, $J_{4\text{B}}$ 7.0 Гц), 26.6 д.д (1F , F-Ar , J_{FF} 18.0, 18.0 Гц), 43.1 д.д. (1F , CF_2^{A} , J_{AB} 280.0, $J_{4\text{A}}$ 36.0 Гц), 34.2 д.д.д [1F , CF_2^{B} , J_{AB} 280.0, $J_{\text{H-F(B)}}$ 17.0, $J_{4\text{B}}$ 7.0 Гц], 81.7 с (3F , CF_3). Масс-спектр (ГХ-МС), m/z : 322 [M] $^+$. $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{F}_8\text{O}_3$. M 322.

Соединение В. Спектр ЯМР ^1H [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$] (из спектра смеси соединений **3**, **A**, **B**), δ , м.д.: 9.30 уш.с (ОН, суммарный сигнал соединений **3**, **A**, **B**). Спектр ЯМР ^{19}F [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$] (из спектра смеси соединений **3**, **A**, **B**), δ , м.д.: 20.7 д.д (1F , F-Ar , J_{FF} 19.0, 18.0 Гц), 23.4 д.д.д (1F , F-4 , $J_{4\text{B}}$ 26.0, J_{FF} 19.0, 18.0, $J_{4\text{A}}$ 14.0 Гц), 25.7 д.д (1F , F-Ar , J_{FF} 18.0, 18.0 Гц), 40.5 д.д. (1F , CF_2^{A} , J_{AB} 276.0, $J_{4\text{A}}$ 14.0 Гц), 40.0 д.д (1F , CF_2^{B} , J_{AB} 276.0, 26.0 Гц), 84.6 с (3F , CF_3). Масс-спектр (ГХ-МС), m/z : 338 [M] $^+$. $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{F}_8\text{O}_4$. M 338.

Взаимодействие перфтор-2-этилбензоциклобутен-1-она (4) с олеумом. Смесь 0.765 г (2.4 ммоль) соединения **4** и 1.5 мл 20%-ного олеума нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 150°C в течение 15 ч. Смесь охлаждали до 0°C , переносили в воду со льдом, экстрагировали CH_2Cl_2 .

Экстракт промывали насыщенным раствором NaHCO_3 . Органический слой сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель и возгоняли в вакууме (90°C , 30 мм рт.ст.). Получали 0.32 г (выход 42%) соединения **2**. Водную часть подкисляли HCl до $\text{pH} \sim 1$ и экстрагировали эфиром. Экстракт сушили MgSO_4 и отгоняли растворитель. Получали 0.31 г смеси соединений **3**, **A**, **B** в соотношении 84:14:2.

Взаимодействие 3-пентафторэтил-4,5,6,7-тетрафторфталида (2) с олеумом. Смесь 0.06 г (0.2 ммоль) соединения **2** и 0.5 мл 20%-ного олеума нагревали в запаянной ампуле при 150°C в течение 25 ч. Смесь охлаждали до 0°C , переносили в воду со льдом, экстрагировали эфиром. Органический слой сушили MgSO_4 , отгоняли эфир. Получали 0.055 г смеси соединений **2** и **3** в соотношении 92:8.

Взаимодействие перфтор-1-метилбензоциклобутена (5) с олеумом. *a.* Смесь 0.6 г (2 ммоль) соединения **5** и 1.2 мл 20%-ного олеума помещали в ампулу и продували аргоном. Ампулу запаивали, нагревали при 150°C в течение 28 ч, затем обрабатывали как в предыдущем эксперименте. Получали 0.51 г полифторфталидов **6** и **7** в соотношении 46:54.

b. Аналогично предыдущему эксперименту из 0.74 г (2.5 ммоль) соединения **5** и 1.4 мл 20%-ного олеума (150°C , 27 ч, ампулу перед запаиванием не продували аргоном) получали 0.65 г полифторфталидов **6** и **7** в соотношении 48:52.

c. Смесь 0.55 г (1.8 ммоль) соединения **5** и 1.2 мл 20%-ного олеума нагревали в запаянной ампуле при 100°C 67 ч. Смесь охлаждали до 0°C , переносили в воду со льдом, экстрагировали CH_2Cl_2 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель. Получали 0.45 г смеси соединений **5:8:9:6:7 = 54:30:14:1:1**.

Взаимодействие перфтор-2-метилбензоциклобутен-1-она (8) с олеумом и H_2SO_4 . *a.* Смесь 0.66 г (2.4 ммоль) кетона **8** и 2 мл 20% олеума нагревали в запаянной ампуле при 100°C в течение 54 ч. Смесь охлаждали до 0°C , переносили в воду со льдом, экстрагировали эфиром, сушили MgSO_4 . Экстракт содержал соединения **6**, **7**, **8**, **9** в соотношении 16:26:8:50. Отгоняли растворитель и хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – смесь $\text{CHCl}_3\text{--Et}_2\text{O}$ в соотношении 20:1), получали 0.185 г (выход 28%) гидроксикетона **9**.

Перфтор-2-гидрокси-2-метилбензоциклобутен-1-он (9). Жидкость. ИК спектр (без растворителя), ν , cm^{-1} : 3450 (ОН), 1792 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 4.81 уш.с (ОН). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д.: 18.1 д.д.д (1F, F⁵), 26.7 д.д.д.к (1F, F³), 27.7 д.д.д (1F, F⁴), 36.2 д.д.д (1F, F⁶), 85.6 д (3F, CF₃); $J_{3\text{-CF}_3}$ 2.5.0, J_{34} 20.0, J_{35} 7.0, J_{36} 25.0, J_{45} 18.0, J_{46} 11.0, J_{56} 20.0 Гц. Масс-спектр, m/z : 273.9855 [M]⁺. $\text{C}_9\text{HF}_7\text{O}_2$. M 273.9859.

b. Аналогично предыдущему эксперименту из 0.225 г (0.8 ммоль) кетона **8** и 0.4 мл 20% олеума (150°C , 20 ч) после отгонки эфира получали 0.22 г полифторфталидов **6** и **7** в соотношении 51:49.

c. В 3 одинаковые ампулы помещали по 0.2 г (0.7 ммоль) кетона **8**. Затем в первую ампулу добавляли 0.4 мл 20%-ного олеума, во вторую – 0.4 мл 10%-ного олеума и в третью – 0.4 мл 100% H_2SO_4 . Ампулы запаивали, нагревали при 150°C в течение 20 ч. Смеси охлаждали до 0°C , переносили в воду со льдом, экстрагировали эфиром, сушили MgSO_4 , отгоняли эфир, получали по 0.19 г смеси соединений **6** и **7** в соотношении 50:50, 64:36 и 70:30 соответственно.

Взаимодействие перфтор-2-фенилбензоциклобутен-1-она (10) с олеумом. Раствор 0.1 г (0.3 ммоль) кетона **10** в 0.6 мл 20%-ного олеума выдерживали в ампуле для записи спектров ЯМР при $\sim 20^\circ\text{C}$ в течение 25 ч. Получали раствор соединения **13** (идентифицировано добавлением стандартного образца [15]) в отсутствие исходного кетона **10**, который нагревали при 100°C в течение 14 ч. Смесь переносили в воду со льдом, экстрагировали CH_2Cl_2 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель. Получали 0.1 г смеси, содержащей $\sim 65\%$ кислоты **14** в отсутствие соединения **13**.

Взаимодействие перфтор-1-фенилбензоциклобутенола (11) с олеумом. Смесь 0.19 г (0.3 ммоль) спирта **11** и 0.5 мл 20%-ного олеума нагревали в запаянной ампуле при 100°C в течение 40 ч, охлаждали до 0°C , переносили в воду со льдом, экстрагировали смесью $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--Et}_2\text{O}$ (2:1), сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель. Получали 0.18 г смеси, в которой содержалось $\sim 50\%$ соединения **14**, $\sim 5\%$ исходного спирта **11**, наряду с неидентифицированными примесями.

Взаимодействие 2,2,3,4,5,6-гексафторбензоциклобутен-1-ола (12) с олеумом. *a.* Смесь 0.385 г

(1.7 ммоль) спирта **12** и 2 мл 20%-ного олеума нагревали в запаянной ампуле при 70°C в течение 14 ч. Смесь охлаждали до 0°C, переносили в воду со льдом, экстрагировали эфиром. Органический слой сушили MgSO₄, отгоняли эфир. Получали 0.31 г (выход 89%) соединения **15**.

2-Гидрокси-3,4,5,6-тетрафторбензоциклобутен-1-он (15). Т.пл. 76–77.5°C (CCl₄–гексан). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3423 (OH), 1780 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 5.96 с (1H, CH), 3.0 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д.: 15.0 м (1F, F⁵), 24.6 м (2F, F^{3,4}), 34.8 м (1F, F⁶). Спектр ЯМР ¹⁹F (Et₂O), δ , м.д.: 13.8 д.д.д.д (1F, F⁵), 23.3 д.д.д (1F, F⁴), 23.8 д.д.д.д (1F, F³), 34.1 д.д.д (1F, F⁶); J_{3-H} 1.3, J_{34} 20.0, J_{35} 5.0, J_{36} 26.0, J_{45} 18.0, J_{46} 9.0, J_{56} 21.0, J_{5-H} 1.7 Гц. Масс-спектр, m/z : 205.9981 [M]⁺. C₈H₂F₄O₂. M 205.9985.

b. Аналогично предыдущему эксперименту из 0.5 г (2.2 ммоль) спирта **12** и 2.5 мл 20%-ного олеума (120°C, 40 ч) после отгонки эфира получали 0.495 г смеси соединений **15**, **16** и **17** в соотношении 17:73:10. Хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – смесь хлороформ–ацетон, 2:1) и возгоняли в вакууме (110°C, 2 мм рт.ст.). Получали 0.115 г (выход 24%) соединения **16**.

3-Гидрокси-4,5,6,7-тетрафторфталид (16). Т.пл. 126.5–127.0°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3458 (OH), 1768 (C=O). Спектр ЯМР ¹H [(CD₃)₂CO], δ , м.д.: 7.68 с (1H, OH), 6.94 с (1H, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F [(CD₃)₂CO], δ , м.д.: 11.8 д.д.д (1F, F⁶), 18.0 д.д.д (1F, F⁵), 20.3 д.д.д (1F, F⁴), 22.8 д.д.д (1F, F⁷); J_{45} 20.0, J_{46} 5.0, J_{47} 20.0, J_{56} 18.0, J_{57} 9.0, J_{67} 20.0 Гц. Масс-спектр, m/z : 220.9858 [M – H]⁺. C₈H₂F₄O₃. M – H 220.9856.

Взаимодействие 2,3,4,5,6-пентафтор-2-трифторметилбензоциклобутен-1-ола (18) с олеумом. *a.* Смесь 0.095 г (0.3 ммоль) спирта **18** и 0.5 мл 20%-ного олеума нагревали в ампуле для записи спектров ЯМР при 100°C в течение 6 ч. Получали раствор, который содержал, по данным ЯМР ¹⁹F, соединения **18** и **19** в соотношении 65:35. При нагревании этого раствора при 120°C в течение 9 ч получали раствор сульфата **19**. Его дальнейшее нагревание при 150°C в течение 4.5 ч и при 180°C в течение 10 ч не приводило к изменениям в спектре ЯМР ¹⁹F.

b. Смесь 0.245 г (0.9 ммоль) спирта **18** и 1.0 мл 20%-ного олеума нагревали в запаянной ампуле при 120°C в течение 12 ч, охлаждали до 0°C, переносили в воду со льдом, экстрагировали CH₂Cl₂, сушили MgSO₄, отгоняли растворитель. Получали 0.255 г (выход 86%) сульфата **19**.

4,5,6,7-Тetraфтор-3а-(трифторметил)-3а,7б-дигидробензо[3,4]циклобута[1,2-*d*][1,3,2]диоксатиол-2,2-диоксид (19). Т.пл. 59.5–60.0°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 6.33 с (CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д.: 20.6 д.д.д.д (1F, F⁵), 21.4 д.д.д (1F, F⁶), 28.2 д.д.д.д (1F, F⁷), 28.6 д.д.д.к (1F, F⁴), 86.3 д (3F, CF₃); J_{4-CF_3} 2.8, J_{45} 19.0, J_{46} 9.0, J_{47} 24.0, J_{56} 18.0, J_{57} 8.0, J_{5-H} 0.8, J_{67} 19.0, J_{7-H} 1.8 Гц. Масс-спектр, m/z : 337.9482 [M]⁺. Найдено, %: F 38.97; S 9.40. C₉H₂F₇O₄S. Вычислено, %: F 39.33; S 9.47. M 337.9478.

Взаимодействие 3,4,5,6-тетрафторбензоциклобутен-1,2-диола (20) с олеумом. Раствор 0.1 г (0.5 ммоль) диола **20** (*cis*-изомер) в 1.0 мл 20%-ного олеума выдерживали при ~ 20°C в течение 20 ч. Затем переносили в воду со льдом, экстрагировали эфиром, сушили MgSO₄, отгоняли растворитель. Получали 0.105 г (выход 86%) сульфата **21**.

4,5,6,7-Тetraфтор-3а,7б-дигидробензо[3,4]циклобута[1,2-*d*][1,3,2]диоксатиол-2,2-диоксид (21). Т.пл. 161–162°C. Спектр ЯМР ¹H [(CD₃)₂CO], δ , м.д.: 6.83 с (CH). Спектр ЯМР ¹⁹F [(CD₃)₂CO], δ , м.д.: 16.6 м (2F, F^{5,6}), 25.6 м (2F, F^{4,7}). Найдено, %: C 35.83; H 0.71; F 27.87; S 11.36. Масс-спектр, m/z : 269.9606 [M]⁺. C₈H₂F₄O₄S. Вычислено, %: C 35.57; H 0.75; F 28.13; S 11.87. M 269.9604.

Взаимодействие 3,4,5,6-тетрафтор-2-(перфторфенил)бензоциклобутен-1,2-диола (22) с олеумом. *a.* Смесь 0.13 г (0.4 ммоль) диола **22** (диастереомер **a** [24]) с 1.6 мл 20%-ного олеума нагревали при 80°C в течение 2 ч. Получали раствор, который переносили в воду со льдом, экстрагировали эфиром, сушили MgSO₄, отгоняли растворитель. Получали 0.1 г смеси соединений **22** (смесь диастереомеров **a:b** = 28:72) и **23** в соотношении 78:22.

b. К раствору 0.1 г (0.26 ммоль) диола **22** (диастереомер **a**) в 2 мл CH₂Cl₂ добавляли 1.0 мл 20%-ного олеума, интенсивно перемешивали при ~ 20°C в течение 4 ч и оставляли на ночь. Органическую

фазу отделяли, промывали водой, сушили $MgSO_4$ и отгоняли растворитель. Получали 0.075 г (выход 65%) сульфата **23**.

4,5,6,7-Тетрафтор-3а-(перфторфенил)-3а,7b-дигидробензо[3,4]циклобута[1,2-d][1,3,2]диоксатиол-2,2-диоксид (23). Т.пл. 84–86°C (CCl_4). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 6.46 с (CH). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$), δ , м.д.: 31.8 т.д.д.д (1F, F⁴), 26.0 д.д.д.д (1F, F⁷), 22.7 м (2F, F^{орто}), 20.0 д.д.д (1F, F⁶), 19.4 д.д.д.д (1F, F⁵), 15.7 т.т (1F, F^{пара}), 3.4 м (2F, F^{мета}); $J_{4Fорто}$ 35.0, J_{45} 19.0, J_{46} 10.0, J_{47} 24.0, J_{56} 18.0, J_{57} 8.0, J_{5-H} 0.8, J_{67} 20.0, J_{7-H} 1.8 Гц. Масс-спектр, m/z : 435.9434 [M]⁺. $C_{14}HF_9O_4S$. M 435.9446.

Гидролиз сульфатов 19, 21, 23. а. Смесь 0.05 г (0.1 ммоль) сульфата **23**, 2 мл эфира и 2 мл 20%-ной H_2SO_4 выдерживали при ~ 20°C в течение 4 сут (через 2 сут конверсия сульфата **23** ~ 80%). К смеси прибавляли 2 мл воды, отбирали эфирный слой, а водный дополнительно экстрагировали эфиром. Объединённые экстракты промывали водой, сушили $MgSO_4$, отгоняли растворитель. Получали 0.04 г смеси, содержащей ~ 75% диола **22** (смесь диастереомеров **a:b** = 20:80), исходный сульфат **23** в смеси отсутствовал (ЯМР ^{19}F).

б. Смесь 0.1 г (0.4 ммоль) сульфата **21**, 6 мл эфира и 5 мл 20%-ной H_2SO_4 выдерживали при ~ 20°C в течение 15 сут (через 4 сут конверсия сульфата **21** ~ 1%). Смесь разбавляли 5 мл воды, отбирали эфирный слой, а водный слой дополнительно экстрагировали эфиром. Объединённые экстракты промывали водой, сушили $MgSO_4$, отгоняли растворитель. Получали 0.09 г смеси, содержащей сульфат **21** и диол **20** в соотношении 96:4 (ЯМР ^{19}F).

с. Смесь 0.038 г (0.1 ммоль) сульфата **19**, 3 мл эфира и 2 мл 20%-ной H_2SO_4 выдерживали при ~ 20°C в течение 15 сут. По данным ЯМР ^{19}F , смесь содержала только исходное соединение **19**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При взаимодействии перфторированных 1-алкилбензоциклобутенов и 2-алкилбензоциклобутенов с 20%-ным олеумом получают 3-перфтоалкил-4,5,6,7-тетрафторфталиды и перфтор-3-гидрокси-3-алкилфталиды через промежуточное образование перфтор-2-гидрокси-2-алкилбензоцик-

лобутенонов, а перфтор-2-фенилбензоциклобутенон под действием олеума превращается в перфтор-2-бензоилбензойную кислоту. Полифторбензоциклобутен-1,2-диола с 20%-ным олеумом дают соответствующие циклические сульфаты.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

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. Chambers R.D. *Fluorine in Organic Chemistry*. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, **2004**.
2. Kirsch P. *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, **2004**.
3. Политанская Л.В., Селиванова Г.А., Пантелеева Е.В., Третьяков Е.В., Платонов В.Е., Никольшин 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., Тютюнов 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., Shai-

- nyan 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/RCCR4871
4. *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*. Eds. R.E. Banks, B.E. Smart, J.C. Tatlow. New York: Plenum, **1994**.
 5. *Fluorine in Medicinal Chemistry and Chemical Biology*. Ed. I. Ojima. Oxford: Wiley-Blackwell, **2009**, 291–311.
 6. Begue J.-P., Bonnet-Delpon D. *Bioorganic and Medicinal Chemistry of Fluorine*. Hoboken: Wiley, **2008**.
 7. Tang M.L., Bao Z. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 446–455. doi 10.1021/cm102182x
 8. Babudri F., Farinola G.M., Naso F., Ragni R. *Chem. Commun.* **2007**, 1003–1022. doi 10.1039/B611336B
 9. Purser S., Moore P.R., Swallow S., Gouverneur V. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320–330. doi 10.1039/b610213c
 10. Murakami M., Matsuda T. *Comprehensive Organic Synthesis*. Eds. P. Knochel, G.A. Molander. Amsterdam: Elsevier, **2014**, *5*, 752–763.
 11. Ben A., Hsu D., Matsumoto T., Suzuki K. *Tetrahedron.* **2011**, *67*, 6460–6468. doi 10.1016/j.tet.2011.06.046
 12. Takahashi N., Kanayama T., Okuyama K., Kataoka H., Fukaya H., Suzuki K., Matsumoto T. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1752–1756. doi 10.1002/asia.201100187
 13. Knuettel D., Yang J., Cheng B., Mans D., Martin S.F. *Tetrahedron.* **2015**, *71*, 5741–5757. doi 10.1016/j.tet.2015.05.024
 14. Ambler B.R., Turnbull B.W.H., Suravarapu S.R., Uteuliyev M.M., Huynh, N.O., Krische M.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9091–9094. doi 10.1021/jacs.8b05724
 15. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E., Rybalova T.V. *J. Fluor. Chem.* **2013**, *145*, 41–50. doi 10.1016/j.jfluchem.2012.11.004
 16. Сенченко Т.В., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* **1978**, *2*, 129–133.
 17. Palomino E., Schaap A.P., Heeg M.J. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6797–6800. doi 10.1016/S0040-4039(01)93355-6
 18. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E., Rybalova T.V., Gatilov Yu.V. *J. Fluor. Chem.* **2006**, *127*, 1574–1583. doi 10.1016/j.jfluchem.2006.08.006
 19. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E. *J. Fluor. Chem.* **2005**, *126*, 437–443. doi 10.1016/j.jfluchem.2004.09.035
 20. Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1985**, *34*, 2315–2323. [Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E., Yakobson G.G. *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* **1985**, *34*, 2143–2150.] doi 10.1007/BF00963251
 21. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E. *J. Fluor. Chem.* **2007**, *128*, 1058–1064. doi 10.1016/j.jfluchem.2007.05.020
 22. 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.]
 23. 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
 24. Ван С., Голохвастова Д.С., Зонов Я.В., Карпов В.М., Меженкова Т.В., Гатиллов Ю.В. *ЖОрХ.* **2022**, *58*, 619–631. [Wang S., Golokhvastova D.S., Zonov Ya.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Gatilov Yu.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2022**, *58*, 780–790.] doi 10.1134/S1070428022060045

Interaction of Polyfluorobenzocyclobutenes with Oleum

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

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

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

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

Received February 28, 2022; revised March 11, 2022; accepted March 12, 2022

When perfluorinated 1-methyl- and 1-ethylbenzocyclobutenes, 2-methyl- and 2-ethylbenzocyclobutenones react with 20% oleum at 150°C, 3-perfluoroalkyl-4,5,6,7-tetrafluorophthalides and perfluoro-3-hydroxy-3-alkylphthalides are formed in approximately equal proportions. Along with them, perfluoro-2-hydroxy-2-methylbenzocyclobutenone was obtained in the reaction of perfluoro-2-methylbenzocyclobutenone with oleum at 100°C. Under the action of oleum, perfluoro-2-phenylbenzocyclobutenone forms perfluoro-2-benzoylbenzoic acid, and polyfluorobenzocyclobutene-1,2-diols form their cyclic sulfates.

Keywords: polyfluorinated benzocyclobutene, benzocyclobutenone, 2-hydroxybenzocyclobutenone, benzocyclobuten-1,2-diol, phthalide, oleum