

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ И ДРУГИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИФТОРБЕНЗОЦИКЛОБУТЕНОЛОВ В СУПЕРКИСЛОТАХ

© 2024 г. С. Ван^{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. 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 29.07.2022 г.

После доработки 10.08.2022 г.

Принята к публикации 11.08.2022 г.

Выполнено кислотно-катализируемое карбонилирование ряда полифторированных бензоциклобутен-1-олов, а также циклических сульфозэфиров бензоциклобутен-1,2-диола в реакции с монооксидом углерода. Оценена эффективность использования TfOH и $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ в качестве кислотных систем. Получены как продукты присоединения CO с сохранением четырехчленного цикла — соответствующие карбоновые кислоты, так и продукты карбонилирования, сопровождающегося превращениями цикла (раскрытием цикла, раскрытием цикла с последующей гетероциклизацией с образованием производных изохромана, расширением до пятичленного цикла). В ряде случаев также наблюдалось образование полициклических димерных продуктов.

Ключевые слова: карбонилирование, спирты, карбоновые кислоты, полифторированные бензоциклобутены, фторсульфоновая кислота, трифторметансульфоновая кислота, пятифтористая сурьма

DOI: 10.31857/S0514749224010031, EDN: ENSBKJ

ВВЕДЕНИЕ

Фторорганические соединения важны для фундаментальной и прикладной органической химии [1–3], особенно в материаловедении, биомедицине и сельском хозяйстве [1–9]. Потребность во фторорганических соединениях стимулирует разработку новых методов их синтеза. Ранее нами впервые было осуществлено карбонилирование фторуглеродов на примере реакции полифторбензоциклобутенов с окисью углерода в среде SbF_5 [10, 11]. Показано, что полифторбензоциклобутен-1-оны также карбонируются в данной системе [12]. Эти превращения сопровождаются необратимыми трансформациями четырехчленного цикла, приводящими в зависимости от структуры субстрата к полифторированным 2-арилалкенил-

карбоновым кислотам, индан-2-онам, изохроманам, при этом продукты карбонилирования с сохранением четырехчленного цикла не были получены. Полифторированные бензоциклобутен-1-олы, вероятно, также могут взаимодействовать с CO в кислотных системах с образованием соответствующих бензоциклобутен-1-ильных катионов. Сведений о кислотно-катализируемом карбонилировании бензоциклобутен-1-олов в литературе нами не найдено, единственным примером карбонилирования с участием бензоциклобутен-1-олов является расширение четырехчленного цикла силиловых эфиров 1-циклопропилбензоциклобутен-1-олов, катализируемое $(\text{RhCl}(\text{CO})_2)_2$ [13].

В связи с этим с целью выяснения возможности и общих закономерностей карбонилирования

полифторированных бензоциклобутен-1-олов в кислотных системах в настоящей работе изучено взаимодействие ряда полифторированных бензоциклобутен-1-олов и -1,2-диолов с CO в среде таких кислот, как $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (TfOH) и $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$.

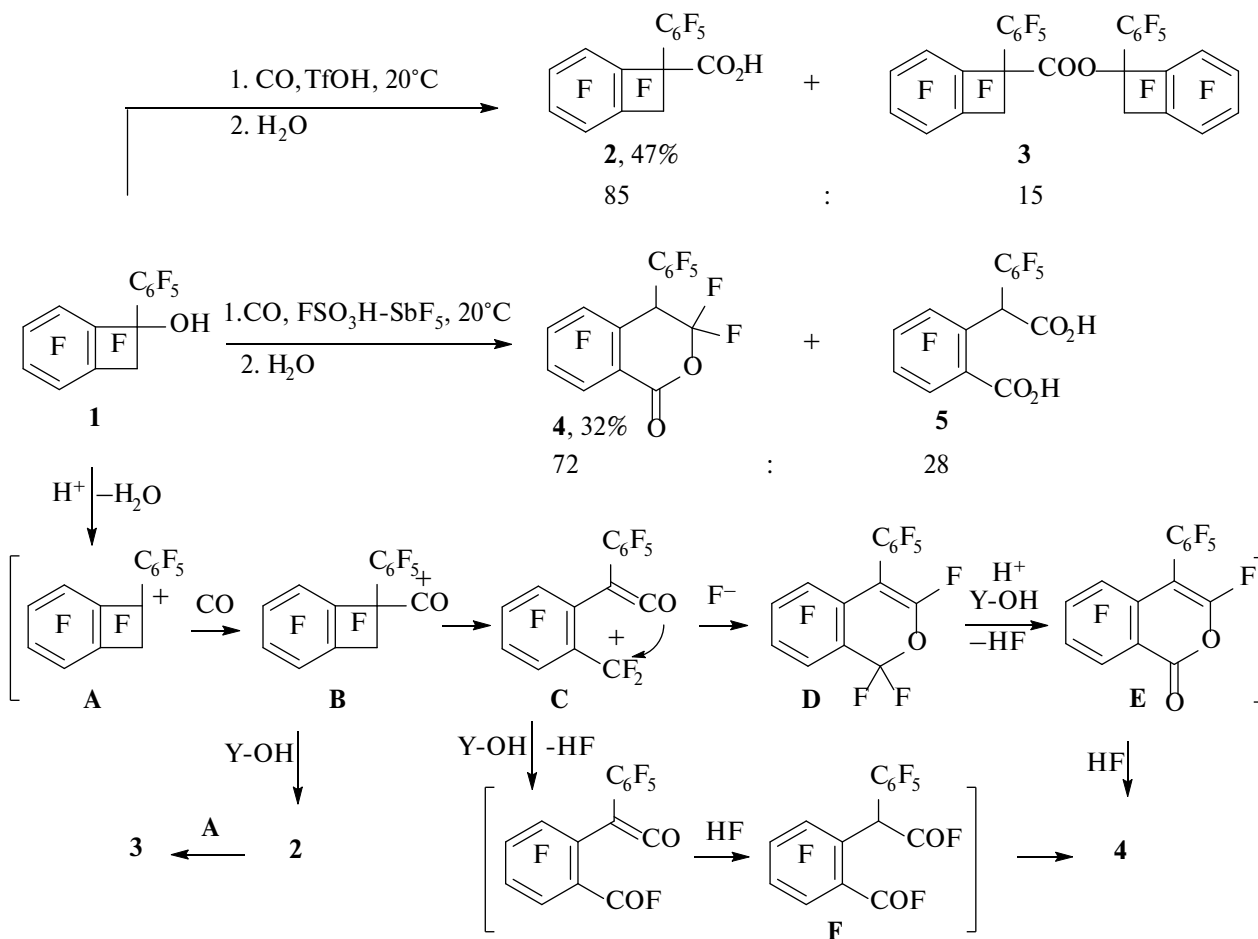
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что фенилбензоциклобутен-1-ол реагирует с CO в среде TfOH при комнатной температуре и атмосферном давлении без раскрытия четырехчленного цикла с образованием, после гидролиза реакционной смеси, кислоты **2** в качестве основного продукта (схема 1). Кроме того, реакционная смесь содержит сложный ее эфир **3**, содержащий остатки исходного спирта **1** и кислоты **2**. Увеличение выдержки не приводит к снижению содержания последнего, возможно, это является результатом установившегося равновесия между карбонилированной и некарбонилированной

формами. Карбонилирование соединения **1** в среде $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ протекает с разрывом связи C(1)–C(2) четырехчленного цикла; в результате после гидролиза образуется смесь, содержащая в основном изохроманон **4** и кислоту **5** (схема 1). Следует отметить, что кислота **5** в малых количествах образуется и при карбонилировании в среде TfOH, однако ее содержание незначительно даже при существенно большей выдержке.

Превращение спирта **1** в соединения **2–5**, по-видимому, протекает по пути, представленному на схеме 1. При протонировании соединения **1** генерируется катион **A**, отщепившаяся молекула воды, наряду с TfOH и FSO_3H , служит источником О-нуклеофильных частиц (Y-OH), участвующих в последующих превращениях. Катион **A** взаимодействует с молекулой CO с образованием ацильного катиона **B**. В среде TfOH его взаимодействие с содержащимися в среде О-нуклеофилами приво-

Схема 1

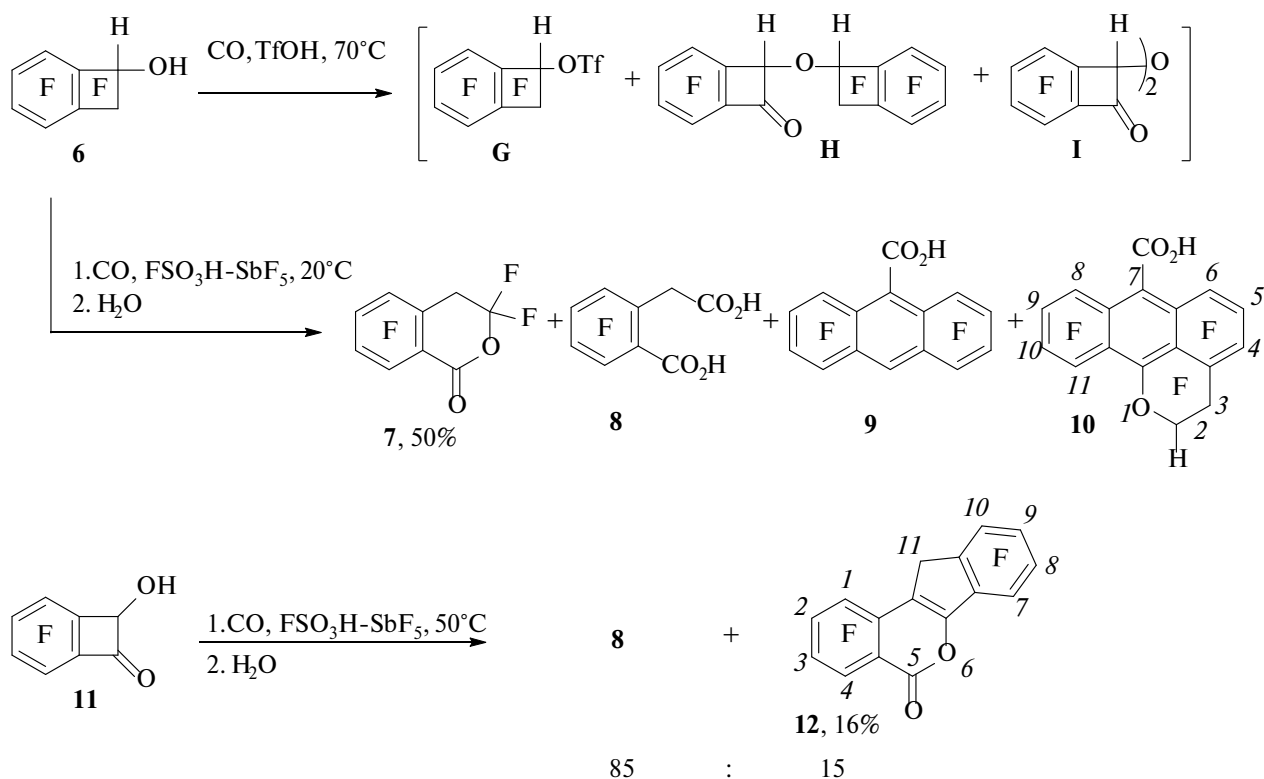


дит в итоге к кислоте **2** (образование ее смешанных ангидридов типа RCOOTf также возможно, но для простоты не рассматривается), а ее реакция с катионом **A** дает сложный эфир **3**. В гораздо более кислой и, вероятно, менее нуклеофильной системе ($\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$) присоединение нуклеофилов к катиону **B** происходит медленнее или/и легко протекает обратный процесс. В итоге происходит раскрытие четырехчленного цикла с образованием катиона **C**. Для его последующих превращений можно предложить путь, включающий гетероциклизацию в изохромен **D**, превращение CF_2 группы в карбонильную в результате генерации карбокатиона и его взаимодействия с содержащимися в среде O -нуклеофилами, что приводит к изохромену **E**. Присоединение HF по двойной связи изохромена **E** дает продукт **4**. Данная схема превращения четырехчленного цикла с образованием производных изохромена аналогична предложенным ранее схемам [10, 11]. Аргументом в ее пользу может служить присутствие небольших количеств изохромена **E** в продуктах реакции. В то же время нельзя исключить, что изохроменон **4** является продуктом циклизации дифторангида **F**, который может получаться из интерме-

дита **C** в результате реакции его катионного центра с содержащимися в среде O -нуклеофилами и присоединения выделяющейся при этом HF по кетеновому фрагменту. Аналогичная циклизация дифторангидридов полифторгомофталевых кислот была предложена [14] в качестве пути образования перфторированных изохромен-1-она и 4-метилизохромен-1-она. Образование кислоты в рассматриваемой реакции соединения **5** может являться следствием гидролитических превращений в процессе водной обработки любого из продуктов раскрытия четырехчленного цикла, присутствующих в реакционной массе, в том числе продукта **4** или его ациклического предшественника **F**.

Бензоциклобутенон **6** не взаимодействует с CO в среде TfOH даже при 70°C . Вероятно, кислотности среды недостаточно для эффективного образования катиона в результате отщепления группы OH . В этих условиях в значительной степени происходит превращение группы CF_2 в карбонильную группу, полученная реакционная смесь, по-видимому, состоит в основном из трифторметансульфоната **G**, простых эфиров **H** и **I**, наряду с исходным спиртом **6** (схема 2).

Схема 2



В среде $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ карбонилирование спирта **6** протекает при комнатной температуре. Как и в случае спирта **1**, оно сопровождается раскрытием четырехчленного цикла, а также превращением группы CF_2 в карбонильную с образованием двух основных соединений — изохроманона **7** и гомофталевой кислоты **8**. Кроме того, в реакционной смеси присутствуют заметные количества антраценкарбоновых кислот **9** и **10**. С уменьшением количества $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ содержание кислот **9** и **10** увеличивается (схема 2). Образование соединений **7** и **8** может быть объяснено превращениями аналогичными приведенным на схеме 1 для образования продуктов **4** и **5**, соответственно.

В образовании полициклических соединений **9** и **10**, по-видимому, принимают участие некие промежуточные продукты карбонилирования, поскольку в отсутствие CO в аналогичных условиях соединения **9** и **10** не получаются, однако механизм процесса неясен. Возможно, его основные стадии близки к превращениям, происходящим, например, при димеризации перфторбензоциклобутена и получении производных антрацена из перфтор-1-(4-этилфенил)бензоциклобутена [15] в среде SbF_5 .

Гидроксикетон **11** реагирует с CO в среде $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ при небольшом нагревании, при этом основным направлением реакции также является раскрытие четырехчленного цикла. Смесь, полученная после гидролиза реакционной массы, содержит преимущественно кислоту **8** (схема 2). Вместе с ней образуется заметное количество тетрациклического соединения **12**, которое однако, в отличие от полициклических продуктов **9** и **10**, полученных из спирта **6** (схема 2), не содержит антраценового фрагмента. Продукт **12** содержит ровно в 2 раза больше атомов углерода, чем молекула исходного спирта **11**, однако образование соединения **12** включает стадию карбонилирования, поскольку в отсутствие CO в среде $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ в аналогичных условиях соединение **12** не образуется.

Карбонилирование бензоциклобутендиола **13** в среде $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ протекает с сильным осмолением, давая в качестве основного продукт присоединения CO с раскрытием четырехчленного цикла — кислоту **14**, но ее содержание в полученной

смеси продуктов невелико. Если в реакцию вместо диола **13** вводить полученный из него под действием олеума циклический сульфат **15**, то осмоления практически не происходит и селективно образуется соединение **14** (схема 3).

Карбонилирование трифторметилзамещенного сульфата **16** в аналогичных условиях протекает без раскрытия четырехчленного цикла с высокой региоселективностью. После водной обработки образуется бензоциклобутенкарбоновая кислота **17** в виде смеси диастереомеров (схема 3). Региоселективность карбонилирования определяется образованием более стабильного карбокатиона, не содержащего акцепторной трифторметильной группы у катионного центра. При повышении температуры до 65°C реакция сульфата **16** с CO в среде $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ приводит к продуктам трансформации четырехчленного цикла — кислоте **18** и инданону **19**. В отличие от реакции с сульфатом **15** в данном случае основным направлением превращений является не раскрытие, а расширение цикла.

Образование продуктов **18** и **19** (схема 3), вероятно, происходит в результате раскрытия четырехчленного цикла в ацильном катионе **Ж** с образованием катиона **К** и последующего замыкания в пятичленный цикл (также нельзя исключить возможность расширения четырехчленного цикла в результате 1,2-сдвига к карбокатионному центру катиона **Ж**). Подобные превращения ранее наблюдали для полифторированных бензоциклобутенов в системе $\text{CO}-\text{SbF}_5$ [11]. Далее присоединение двух молекул CO приводит к кетодикарбоновой кислоте **Л**, которая в процессе водной обработки претерпевает полное декарбоксилирование, давая продукт **19**. Промежуточный катион **К**, по-видимому, также частично взаимодействует с O -нуклеофилами, содержащимися в реакционной среде, что приводит к образованию группы COCF_3 , в итоге после водной обработки образуется соединение **18**. Дестабилизирующим влиянием CF_3 -группы на катион **К**, вероятно, объясняются более жесткие условия реакции карбонилирования соединения **16**, чем незамещенного сульфата **15**, требуемые для раскрытия четырехчленного цикла.

Нельзя исключить и альтернативный вариант превращений сульфата **16**, приводящих к инданону-
ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 60 № 1 2024

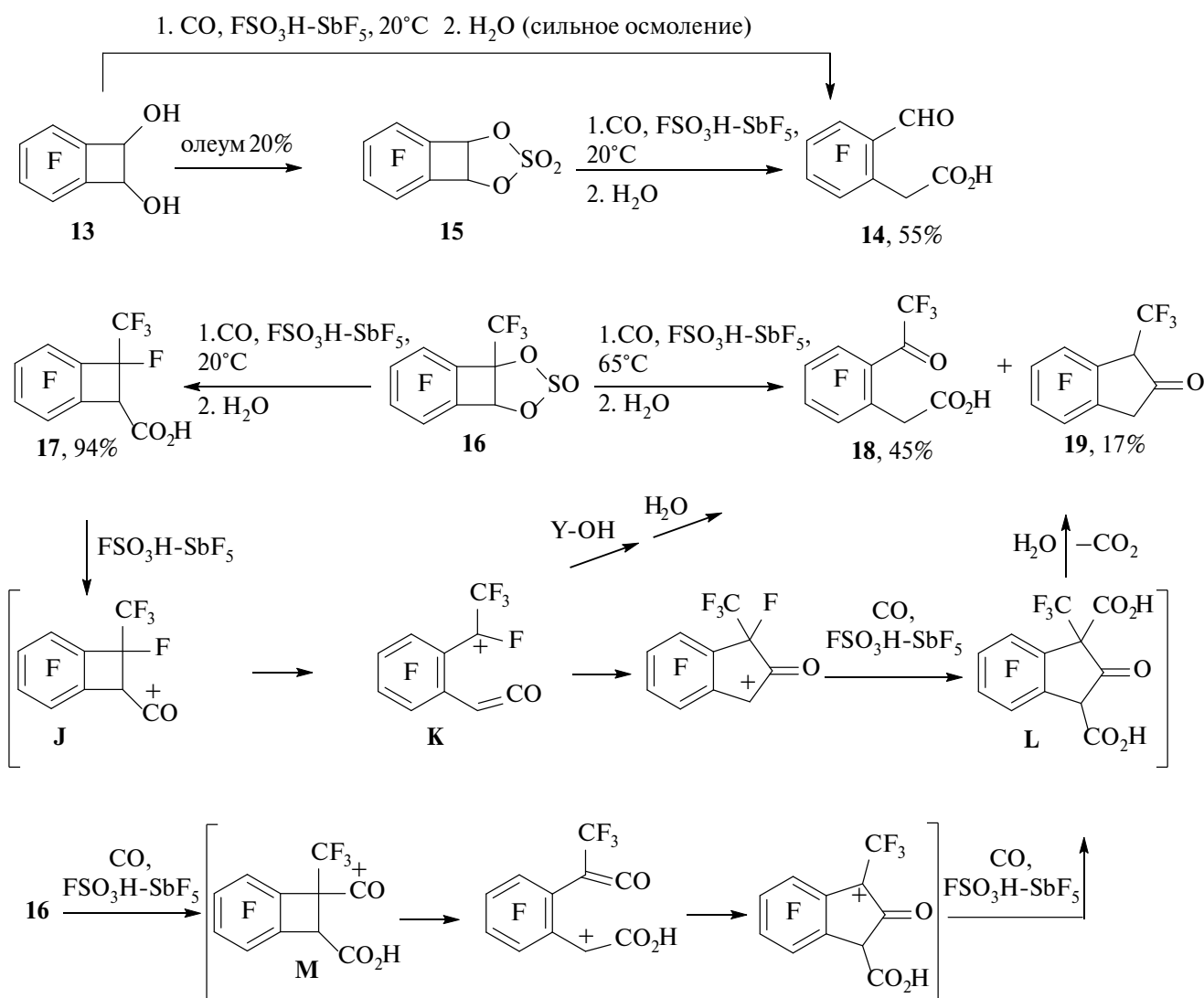
ну **19**, который включает присоединение двух молекул CO без расщепления четырехчленного цикла с образованием катиона **М**. Раскрытие цикла в катионе **М** с последующей рециклизацией и карбонилированием в итоге также приводит к интермедиату **L** и далее к инданону **19** (схема 3, нижняя строка).

Для соединений **14** и **18** возможна кольчато-цепная таутомерия (схема 4). Согласно данным ЯМР ^{19}F и ^1H растворов в CDCl_3 соединение **14** существует преимущественно в виде ациклического таутомера **14** (соотношение таутомеров **14** и **14a** равно 97 : 3), в то же время оба таутомера соединения **18** присутствуют приблизительно в равном количестве, при этом их сигналы заметно ушире-

ны и не имеют тонкой структуры за счет обмена между формами. В растворах в CH_2Cl_2 несколько преобладает циклический таутомер **18a** (соотношение таутомеров **18** и **18a** равно 40 : 60), при этом обменное уширение незначительно и позволяет записать спектр с тонкой структурой. Строение таутомерам приписано на основании сигналов протонов CH_2 групп в спектрах ЯМР ^1H (один сигнал для ациклических таутомеров и АВ-система для циклических таутомеров).

Несмотря на значительное преобладание ациклического таутомера, соединение **14** реагирует с PCl_5 , давая циклический продукт **20** (схема 4). Атом хлора в данном соединении легко подвергается нуклеофильному. Попытка выделения соеди-

Схема 3



нения **20** хроматографией на колонке с силикагелем с использованием в качестве элюента CHCl_3 , стабилизированного этанолом, привела к выделению только этоксипроизводного **21**. Метод хроматографии с использованием CHCl_3 без этанола также не позволяет выделить соединение **20**, вероятно, вследствие его разложения.

Состав и строение полученных соединений установлены на основании данных элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения, спектроскопии ИК, ЯМР ^{19}F и ^1H . Соединения **5** [16] и **8** [12] идентифицированы сравнением их спектров ЯМР ^{19}F и ^1H со спектрами стандартных образцов. Кислоту **10** в чистом виде выделить не удалось. В связи с этим реакцию смесь, содержащую кислоты **9** и **10**, вводили в реакцию с SOCl_2 , а затем с EtOH , в результате получена и охарактеризована смесь этиловых эфиров данных кислот **22** и **23** соответственно.

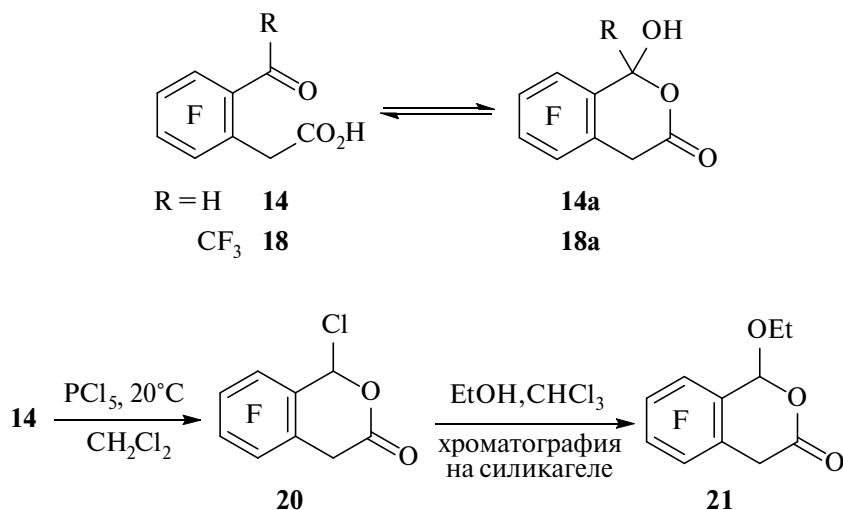
Строение сложному эфиру **3** приписано на основании молекулярной массы, определенной при ГХ-МС анализе, ИК-спектра, подтверждающего наличие сложноэфирной группы, и спектра ЯМР ^{19}F , который содержит сигналы двух гексафторбензоциклобутеновых фрагментов с характерной для CF_2 группы в четырехчленном цикле константой спин-спинового взаимодействия (КССВ) $J_{\text{AB}}(\text{F}-\text{F}) \sim 200$ Гц [17]. В молекуле эфира **3** присутствуют 2 асимметрических центра, в результате этот эфир образуется в виде двух диастереомерных

форм. Строение предполагаемым продуктам **G**, **H** и **I** (схема 2) приписано на основании молекулярных масс, определенных при ГХ-МС анализе смеси продуктов, а также ИК спектра этой смеси, содержащего сигнал при 1801 см^{-1} , который соответствует группе $\text{C}=\text{O}$ в бензоциклобутеноновом фрагменте, при этом отсутствуют сигналы $\text{C}=\text{O}$ в области менее 1800 см^{-1} , характерной для карбоксильных или сложноэфирных групп. Спектр ЯМР ^{19}F смеси продуктов подтверждает частичное превращение группы CF_2 в карбонильную, так соотношение суммарного сигнала всех атомов фтора в ароматических и CF_2 фрагментах (три АВ-системы δ 50–70 м.д., J_{AB} 205–207 Гц) равно 4 : 0.8. Эфиры **H** и **I**, так же как эфир **3**, присутствуют в виде двух диастереомеров с близкими характеристиками.

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). Химические сдвиги приведены в слабое поле от C_6F_6 (^{19}F) и ТМС (^1H), внутренний стандарт — C_6F_6 , CHCl_3 (7.24 м.д.), ацетон- d_5 (2.04 м.д.), измеренные величины КССВ округлены с шагом в 0.5 Гц. 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,

Схема 4



США), включающем газовый хроматограф HP 5890 серии II и масс-селективный детектор HP 5971 (ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EA-3000 (Eurovector, S.p.A., Италия). 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 $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$.

Исходные соединения **1** [17], **6**, **13** [18], **11**, **15** и **16** [19] синтезированы по описанным в литературе методикам. В работе использовали смесь $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ в мольном соотношении 1 : 1. FSO_3H и TfOH — коммерческие продукты фирмы Sigma-Aldrich (чистота 99%). SbF_5 — промышленный продукт, который перед использованием дважды перегоняли, т.кип. 143–143.5°C. Остальные реактивы и растворители квалификации не ниже «ч.». Силикагель 60 (0.063–0.200 мм) фирмы Merck. CO получали реакцией HCOOH с H_2SO_4 и дополнительно очищали, пропуская через слой 96%-ной H_2SO_4 . Все реакции проводили в стеклянной посуде.

Взаимодействие перфтор-1-фенилбензоциклобутен-1-ола (1) с CO в TfOH. а. Смесь 0.72 г (1.83 ммоль) соединения **1** и 1.99 г (13.29 ммоль) TfOH интенсивно перемешивали в атмосфере CO в течение 7 ч при 20°C, переносили в 30 мл 5%-ной HCl , экстрагировали CH_2Cl_2 , сушили MgSO_4 . Экстракт содержал кислоту **2** и эфир **3** (смесь диастереомеров А : В, 60 : 40) в мольном соотношении 85 : 15 с общим содержанием в смеси продуктов ~90%. Отгоняли растворитель и возгоняли в вакууме (150°C, 3 мм рт.ст.), перекристаллизовывали из гексана, получали 0.35 г (выход 45%) кислоты **2**.

Перфтор-1-фенилбензоциклобутен-1-карбоновая кислота (2). Т.пл. 142–145°C (гексан). ИК спектр (КВг), ν , см^{-1} : 1734 ($\text{C}=\text{O}$), 1524, 1504, 1489 [фторированное ароматическое (ФАР)]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 11.2 уш.с (COOH). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д.: 1.2 м (2F, $\text{F}_{\text{мета}}$), 11.5 т.т (1F, $\text{F}_{\text{пара}}$), 15.9 д.д.д (1F, F^4), 19.2 д.д.д (1F, F^5), 22.4 м (2F, $\text{F}^{\text{орт}^\circ}$), 25.9 д.д.д.т (1F, F^3), 29.5 д.д.д.т (1F, F^6), 63.7 д.д.т (1F, $\text{F}_{\text{А}}$, Гц), 70.4 д.д.т (1F, $\text{F}_{\text{В}}$); $J_{\text{пара, мета}}$ 21 Гц, $J_{\text{пара, орто}}$ 3.5 Гц, $J_{\text{орто2А}}$ 11 Гц, $J_{\text{орто2В}}$ 3 Гц,

$J_{2\text{А}2\text{В}}$ 194 Гц, J_{23} 3.5 Гц, J_{34} 20 Гц, J_{35} 7.5 Гц, J_{36} 23 Гц, J_{45} 18 Гц, J_{46} 8 Гц, J_{56} 19 Гц. Найдено, %: С 42.52; Н 0.23; F 49.20. M^+ 421.9801. $\text{C}_{15}\text{HF}_{11}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 42.68; Н 0.24; F 49.50. M 421.9795.

б. Аналогично предыдущему эксперименту из 0.29 г (0.73 ммоль) соединения **1** и 0.77 г (5.13 ммоль) TfOH получали при 20°C в течение 24 ч CH_2Cl_2 экстракт, который содержал соединения **2**, **3** (смесь диастереомеров А : В, 60 : 40) и соединение **5** в мольном соотношении 81 : 14 : 5. Экстракт промывали насыщенным водным раствором NaHCO_3 . После отгонки растворителя получали 0.04 г вязкой массы, содержащей по данным ГХ-МС 90% эфира **3**. Водную часть подкисляли HCl до pH ~1, экстрагировали CH_2Cl_2 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, получали 0.18 смеси кислот **2** и **5** в соотношении 93 : 7, перекристаллизовывали из гексана, получали 0.145 г (выход 47%) кислоты **2**.

Перфтор-1-фенилбензоциклобутен-1-илперфтор-1-фенилбензоциклобутен-1-карбоксилат (3), смесь диастереомеров А и В, 60 : 40. Жидкость. ИК спектр (пленка), ν , см^{-1} : 1740 ($\text{C}=\text{O}$). **Изомер А.** Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 1.4 м (2F, $\text{F}_{\text{мета}}$), 1.9 м (2F, $\text{F}_{\text{мета}}$), 12.1 т.т (1F, $\text{F}_{\text{пара}}$, J_{21} , 3.5 Гц), 14.0 т.т (1F, $\text{F}_{\text{пара}}$, J_{21} , 4.5 Гц), 16.5 м (1F, $\text{Ar}-\text{F}$), 19.6 м (1F, $\text{Ar}-\text{F}$), 19.7 м (1F, $\text{Ar}-\text{F}$), 21.2 м (1F, $\text{Ar}-\text{F}$), 22.8 м (4F, $\text{F}^{\text{орт}^\circ}$), 26.4 м (1F, $\text{Ar}-\text{F}$), 26.7 м (1F, $\text{Ar}-\text{F}$), 28.7 м (1F, $\text{Ar}-\text{F}$), 37.0 м (1F, $\text{Ar}-\text{F}$), 60.0 д.м [1F, $\text{F}_{\text{А}}(\text{CF}_2)$, $J_{\text{АВ}}$ 196.5 Гц], 63.5 д.м [1F, $\text{F}_{\text{А}}(\text{CF}_2)$, $J_{\text{АВ}}$ 194 Гц], 67.1 д.м [1F, $\text{F}_{\text{А}}(\text{CF}_2)$, $J_{\text{АВ}}$ 196.5 Гц], 71.1 д.м [1F, $\text{F}_{\text{А}}(\text{CF}_2)$, $J_{\text{АВ}}$ 194 Гц]. Масс-спектр, m/z : 798 [M] $^+$. $\text{C}_{29}\text{F}_{22}\text{O}_2$. M 798. **Изомер В.** Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 1.5 м (2F, $\text{F}_{\text{мета}}$), 2.0 м (2F, $\text{F}_{\text{мета}}$), 12.2 т.т (1F, $\text{F}_{\text{пара}}$, J_{21} , 3.5 Гц), 14.2 т.т (1F, $\text{F}_{\text{пара}}$, J_{21} , 4.5 Гц), 16.5 м (1F, $\text{Ar}-\text{F}$), 19.5 м (1F, $\text{Ar}-\text{F}$), 19.8 м (1F, $\text{Ar}-\text{F}$), 21.1 м (1F, $\text{Ar}-\text{F}$), 22.8 м (4F, $\text{F}^{\text{орт}^\circ}$), 26.3 м (1F, $\text{Ar}-\text{F}$), 26.7 м (1F, $\text{Ar}-\text{F}$), 28.6 м (1F, $\text{Ar}-\text{F}$), 37.6 м (1F, $\text{Ar}-\text{F}$), 60.3 д.м [1F, $\text{F}_{\text{А}}(\text{CF}_2)$, $J_{\text{АВ}}$ 196 Гц], 63.4 д.м [1F, $\text{F}_{\text{А}}(\text{CF}_2)$, $J_{\text{АВ}}$ 194 Гц], 66.7 д.м [1F, $\text{F}_{\text{А}}(\text{CF}_2)$, $J_{\text{АВ}}$ 196 Гц], 71.3 д.м [1F, $\text{F}_{\text{А}}(\text{CF}_2)$, $J_{\text{АВ}}$ 194 Гц]. Масс-спектр, m/z : 798 [M] $^+$. $\text{C}_{29}\text{F}_{22}\text{O}_2$. M 798.

Взаимодействие перфтор-1-фенилбензоциклобутен-1-ола (1) с CO в $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$. Смесь 0.29 г (0.74 ммоль) соединения **1** и 0.97 г (3.06 ммоль)

смеси $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ интенсивно перемешивали в атмосфере CO в течение 3 ч при 20°C , переносили в 10 мл 5%-ной HCl , экстрагировали CH_2Cl_2 . Экстракт содержал соединения **4** и **5** в соотношении 72 : 28 с общим содержанием в смеси продуктов ~85%. Экстракт промывали насыщенным водным раствором NaHCO_3 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, возгоняли в вакууме (100°C , 1 мм рт.ст.), перекристаллизовывали из гексана, получали 0.10 г (выход 32%) соединения **4**.

4-(Пентафторфенил)-3,3,5,6,7,8-гексафторизохroman-1-он (4). Т.пл. $148.5-149.5^\circ\text{C}$ (гексан). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2966 (CH); 1794 (C=O); 1525, 1504 (ФАР). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 5.31 д (H^4 , $J_{\text{H}(4)\text{F}(3\text{A})}$ 6 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д.: 2.8 м (2F, $\text{F}^{\text{мета}}$), 12.3 д.д.д (1F, F^7), 12.8 т.т (1F, $\text{F}^{\text{пара}}$), 20.8 д.д.д (1F, F^6), 21.4 м (2F, $\text{F}^{\text{орто}}$), 22.1 д.д.д (1F, F^5), 31.4 д.д.д (1F, F^8), 87.7 д.т (1F, F^3_{B}), 100.2 д.д.т (1F, F^3_{A}); $J_{\text{пара, мета}}$ 21 Гц, $J_{\text{пара, орто}}$ 3.5 Гц, $J_{\text{орто3A}}$ 2 Гц, $J_{\text{орто3B}}$ 3 Гц, $J_{3\text{A}3\text{B}}$ 156.5 Гц, $J_{\text{H}(4)\text{F}(3\text{A})}$ 6 Гц, J_{56} 21 Гц, J_{57} 4.5 Гц, J_{58} 13.5 Гц, J_{67} 20 Гц, J_{68} 12.5 Гц, J_{78} 20.5 Гц. Масс-спектр, m/z : 421.979 $[M]^+$. Найдено, %: C 42.62; H 0.55; F 49.91. $\text{C}_{15}\text{H}_1\text{F}_{11}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 42.68; H 0.24; F 49.50. M 421.9795.

Взаимодействие 2,2,3,4,5,6-гексафторбензоциклобутен-1-ола (6) с CO в TfOH. Смесь 0.30 г (1.32 ммоль) соединения **6** и 1.01 г (6.73 ммоль) TfOH интенсивно перемешивали в атмосфере CO в течение 2.5 ч при 70°C , переносили в 10 мл 5%-ной HCl , экстрагировали CH_2Cl_2 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, получали 0.29 г смеси, содержащей (ГХ-МС) 1% исходного спирта, 20% сульфоната **G** (M 360), 29% эфира **H** (M 416, 2 диастереомера, ~1 : 1), 49% эфира **I** ($[M-\text{CO}]$ 366, 2 диастереомера, ~1 : 1).

Взаимодействие 2,2,3,4,5,6-гексафторбензоциклобутен-1-ола (6) с CO в $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$. а. Смесь 0.32 г (1.40 ммоль) соединения **6** и 1.77 г (5.59 ммоль) смеси $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ интенсивно перемешивали в атмосфере CO в течение 6 ч при 20°C , переносили в 10 мл 5%-ной HCl , экстрагировали CH_2Cl_2 , затем Et_2O , сушили MgSO_4 . Эфирный экстракт содержал 68 мг кислоты **8**. CH_2Cl_2 экстракт, содержащий соединения **7**, **9** и **10** в мольном соотношении 88 : 9 : 3 с общим содержанием в смеси продуктов ~90%, промывали насыщенным водным раствором NaHCO_3 , отгоняли растворитель,

хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент — смесь $\text{CHCl}_3-\text{CCl}_4$, 1 : 1), возгоняли в вакууме (95°C , 20 мм рт.ст.), получали 0.18 г соединения **7** (выход 50%).

3,3,5,6,7,8-Гексафторизохroman-1-он (7). Т.пл. $75.5-77.5^\circ\text{C}$. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2949 (CH); 1772 (C=O); 1520, 1502 (ФАР). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.59 т (2H, H^4 , $J_{\text{H}(4)\text{F}(3)}$ 9 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д.: 9.7 д.д.д.т (1F, F^7), 19.9 д.д.д (1F, F^6), 20.9 д.д.д.т (1F, F^5), 30.1 д.д.д (1F, F^8), 94.5 т (2F, F^3); $J_{\text{H}(4)\text{F}(3)}$ 9 Гц, $J_{\text{H}(4)\text{F}(5)}$ 1.5 Гц, $J_{\text{H}(4)\text{F}(7)}$ 1.5 Гц, J_{56} 21 Гц, J_{57} 3 Гц, J_{58} 14 Гц, J_{67} 20 Гц, J_{68} 12.5 Гц, J_{78} 20 Гц. Масс-спектр, m/z : 255.9955 $[M]^+$. $\text{C}_9\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2$. M 255.9954.

б. Аналогично эксперименту а из 0.40 г (1.75 ммоль) соединения **6** и 1.14 г (3.60 ммоль) смеси $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ получали при 20°C в течение 6 ч в эфирном экстракте 64 мг кислоты **8**, в CH_2Cl_2 экстракте — соединения **7**, **9** и **10** в мольном соотношении 73 : 19 : 8 с общим содержанием в смеси продуктов ~75%. CH_2Cl_2 экстракт промывали насыщенным водным раствором NaHCO_3 , отгоняли растворитель, получали 0.27 г смеси, содержащей ~60% соединения **7**, наряду с неидентифицированными продуктами. Водную часть подкисляли HCl до pH ~1, экстрагировали Et_2O , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, получали 92 мг смеси, содержащей кислоты **9** и **10** в соотношении 68 : 32. К смеси прибавляли 0.5 мл SOCl_2 и 1 каплю ДМФА, нагревали 14 ч при 75°C , затем SOCl_2 отгоняли в вакууме. Прибавляли 1.5 мл EtOH и нагревали 10 ч при 70°C , затем отгоняли EtOH , прибавляли 5 мл воды и экстрагировали CH_2Cl_2 , отгоняли растворитель, хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент — смесь $\text{CHCl}_3-\text{CCl}_4$, 1 : 1), после возгонки в вакууме (140°C , 1 мм рт.ст.) получали 41 мг смеси эфиров **22** и **23** в соотношении 70 : 30.

в. Повторяли эксперимент б. Промывали CCl_4 (10 мл) на фильтре смесь продуктов **7**, **9** и **10**, полученную после отгонки растворителя из CH_2Cl_2 экстракта, получали 17 мг кристаллов кислоты **9** (выход 3%).

1,2,3,4,5,6,7,8-Октафторантрацен-9-карбоновая кислота (9). Т.пл. $231.5-234.5^\circ\text{C}$ (с разл.). ИК
ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 60 № 1 2024

спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1724 (C=O), 1496, 1473 (ФАР). Спектр ЯМР ^1H $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$, δ , м.д.: 5.5 уш.с (1H, COOH), 8.9 с (1H, H^{10}). Спектр ЯМР ^{19}F $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$, δ , м.д.: 7.3 м (2F), 8.7 м (2F), 14.9 м (2F), 20.9 м (2F). Масс-спектр, m/z : 365.9919 $[M]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_2\text{F}_8\text{O}_2$. M 365.9922.

2,3,3,4,5,6,8,9,10,11-Декафтор-2,3-дигидродибензо[de,h]хромен-7-карбоновая кислота (10), смесь кислот **9** и **10** в соотношении 68 : 32. Кристаллы. Спектр ЯМР ^1H $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$, δ , м.д. (из спектра смеси кислот **9** и **10**): 6.93 д.д (H^2 , $J_{\text{H}(2)\text{F}(2)}$ 50 Гц, $J_{\text{H}(2)\text{F}(3A)}$ 3 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$, δ , м.д. (из спектра смеси кислот **9** и **10**): 8.4 т (1F, J 16 Гц), 9.0 т (1F, J 16 Гц), 9.7 т (1F, J 16 Гц), 20.8 д.д (1F, F^2 , $J_{\text{H}(2)\text{F}(2)}$ 50 Гц, $J_{23\text{B}}$ 16 Гц), 22.0 т (1F, J 16 Гц), 22.4 т (1F, J 16 Гц), 34.2 т.д (1F, F^6 , J 14 Гц, J_{3A6} 6 Гц), 36.7 д.м (1F, F^4 , J_{3B4} 41 Гц), 45.4 д.д.д (1F, F^3_{B} , $J_{3A3\text{B}}$ 287 Гц, J_{3B4} 41 Гц, $J_{23\text{B}}$ 16 Гц), 72.6 д.м (1F, F^3_{A} , $J_{3A3\text{B}}$ 287 Гц).

Смесь этил-1,2,3,4,5,6,7,8-октафторантрацен-9-карбоксилата (**22**) и этил-2,3,3,4,5,6,8,9,10,11-декафтор-2,3-дигидродибензо[de,h]хромен-7-карбоксилата (**23**) в соотношении 70 : 30. Кристаллы. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1743 (C=O), 1495, 1475 (ФАР). Эфир **22**. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (из спектра смеси эфиров **22** и **23**): 1.47 т (3H, CH_3 , $J_{\text{CH}_3\text{CH}_2}$ 7 Гц), 4.59 к (2H, CH_2 , $J_{\text{CH}_3\text{CH}_2}$ 7 Гц), 8.90 с (1H, H^{10}). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д. (из спектра смеси эфиров **22** и **23**): 7.5 м (2F), 9.1 м (2F), 14.2 м (2F), 19.7 м (2F). Масс-спектр, m/z : 394.0234 $[M]^+$. $\text{C}_{17}\text{H}_6\text{F}_8\text{O}_2$. M 394.0235. Эфир **23**. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (из спектра смеси эфиров **22** и **23**): 1.45 т (3H, CH_3 , $J_{\text{CH}_3\text{CH}_2}$ 7 Гц), 4.57 к (2H, CH_2 , $J_{\text{CH}_3\text{CH}_2}$ 7 Гц), 6.31 д.д (H^2 , $J_{\text{H}(2)\text{F}(2)}$ 51 Гц, $J_{\text{H}(2)\text{F}(3A)}$ 3 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д. (из спектра смеси эфиров **22** и **23**): 8.7 т (1F, J 16 Гц), 9.0 т (1F, J 16 Гц), 10.3 т (1F, J 17 Гц), 20.3 д.д (1F, F^2 , $J_{\text{H}(2)\text{F}(2)}$ 51 Гц, $J_{23\text{B}}$ 16 Гц), 21.0 т (1F, J 16 Гц), 21.8 т (1F, J 16 Гц), 33.0 уш.с (1F, F^6), 36.7 д.м (1F, F^4 , J_{3B4} 41 Гц), 42.8 уш.д (1F, F^3_{B} , $J_{3A3\text{B}}$ 287), 71.1 д (1F, F^3_{A} , $J_{3A3\text{B}}$ 287 Гц). Масс-спектр, m/z : 472.0156 $[M]^+$. $\text{C}_{19}\text{H}_6\text{F}_{10}\text{O}_3$. M 472.0152.

Взаимодействие 2-гидрокси-3,4,5,6-тетрафторбензоциклобутен-1-она (11) с CO в $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$. Смесь 0.22 г (1.07 ммоль) соединения **11** и 1.26 г (3.98 ммоль) смеси $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ интенсивно перемешивали в атмосфере CO в течение 3.5 ч при

50°C, переносили в 10 мл 5%-ной HCl, экстрагировали смесью $\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{Et}_2\text{O}$, 3 : 1. Экстракт содержал соединения **8** и **12** в соотношении 85 : 15 с общим содержанием в смеси продуктов ~70%. Экстракт промывали насыщенным водным раствором NaHCO_3 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент — CHCl_3), получали 34 мг (выход 16%) соединения **12**.

1,2,3,4,7,8,9,10-Октафториндено[1,2-с]изохромен-5(11H)-он (12). Т.пл. 214–215°C (CH_2Cl_2). ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1753 (C=O), 1639 (C=C), 1516, 1493 (ФАР). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 4.08 с (H^{11}). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д.: 7.7 д.д (1F, F^9), 8.8 д.д (1F, F^3), 8.9 д.д (1F, F^8), 16.7 д.д (1F, F^1), 17.4 д.д (1F, F^{10}), 19.5 д.д.д (1F, F^2), 20.0 д.д.д (1F, F^7), 30.9 д.д.д (1F, F^4); J_{12} 20.5 Гц, J_{14} 14.5 Гц, J_{23} 20 Гц, J_{24} 12.5 Гц, J_{34} 19.5 Гц, J_{78} 20.5 Гц, J_{79} 2.5 Гц, J_{710} 16.5 Гц, J_{89} 18 Гц, J_{910} 20 Гц. Масс-спектр, m/z : 377.9920 $[M]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_2\text{F}_8\text{O}_2$. M 377.9922.

Взаимодействие 3,4,5,6-тетрафторбензоциклобутен-1,2-ола (13) с CO в $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$. К смеси 0.25 г (1.2 ммоль) соединения **13** и 1 мл C_6F_6 прибавляли при охлаждении льдом 1.49 г (4.71 ммоль) смеси $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$, интенсивно перемешивали в атмосфере CO в течение 2 ч при 20°C, переносили в 12 мл 5%-ной HCl, экстрагировали смесью CH_2Cl_2 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, получали 0.26 г черной массы, содержащей ~20% соединения **14**, наряду с продуктами осмоления.

Взаимодействие 4,5,6,7-тетрафтор-3a,7b-дигидробензо[3,4]циклобута[1,2-d][1,3,2]диоксатиол-2,2-диоксида (15) с CO в $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$. а. Смесь 0.25 г (0.93 ммоль) соединения **15** и 1.23 г (3.89 ммоль) смеси $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ интенсивно перемешивали в атмосфере CO в течение 1.5 ч при 20°C, переносили в 10 мл 5%-ной HCl, экстрагировали CH_2Cl_2 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, получали 0.22 г смеси, содержащей ~80% соединения **14**. Хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент — смесь CCl_4 –ацетон, 10 : 1), получали 0.12 г (выход 55%) соединения **14**.

(6-Формилфенил-2,3,4,5-тетрафтор)уксусная кислота (14). Т.пл. 93–94.5°C (CCl_4 –гексан). ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1714, 1699 (C=O), 1522, 1479 (ФАР). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (из спектра

смеси таутомеров **14** и **14a**, 97:3): 4.10 с (2H, CH₂), 8.3 уш.с (1H, COOH), 10.35 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси таутомеров **14** и **14a**, 97:3): 6.9 д.д (1F, F⁴), 14.7 д.д.д (1F, F⁵), 17.5 д.д.д (1F, F³), 20.9 д.д (1F, F²); J₂₃ 21 Гц, J₂₅ 12 Гц, J₃₄ 19.5 Гц, J₃₅ 8 Гц, J₄₅ 21 Гц. Масс-спектр, m/z: 236.0092 [M]⁺. C₉H₄F₄O₃. M 236.0091.

1-Гидрокси-5,6,7,8-тетрафторизохроман-3-он (14a). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси таутомеров **14** и **14a**, 97 : 3): 3.73 д (1H, H⁴_B, J_{4A4B} 19 Гц), 3.90 д (1H, H⁴_A, J_{4A4B} 19 Гц), 6.73 с (1H, H¹). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси таутомеров **14** и **14a**, 97 : 3): 6.0 д.д (1F, F⁷), 9.3 д.д.д (1F, F⁶), 15.5 д.д.д (1F, F⁸), 17.9 д.д (1F, F⁵); J₅₆ 20.5 Гц, J₅₈ 14.5 Гц, J₆₇ 20 Гц, J₆₈ 3.5 Гц, J₇₈ 21 Гц.

б. Аналогично эксперименту а из 0.2 г (0.74 ммоль) соединения **16** и 0.93 г (2.94 ммоль) смеси FSO₃H–SbF₅ получали при 20°C в течение 1.5 ч 0.17 г смеси, содержащей ~80% соединения **14**. Растворяли смесь в 2 мл CH₂Cl₂, прибавляли 0.3 г PCl₅, выдерживали 24 ч при 20°C, промывали насыщенным раствором NaHCO₃, отгоняли растворитель, получали смесь, содержащую ~80% соединения **20**. Хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент — CHCl₃, стабилизированный 0.5% EtOH), получили 0.12 г (выход 61%) соединения **21**.

5,6,7,8-Тетрафтор-1-хлоризохроман-3-он (20). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 3.78 д.д.д.д.д (1H, H⁴_B), 4.06 д (1H, H⁴_A), 7.12 д.д (1H, H¹); J_{14B} 1 Гц, J_{H(1)F(8)} 1 Гц, J_{4A4B} 20 Гц, J_{H(4B)F(8)} 1 Гц, J_{H(4B)F(7)} 3 Гц, J_{H(4B)F(6)} 1 Гц. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 7.4 д.д.д.д (1F, F⁷), 11.0 д.д.д.д (1F, F⁶), 17.5 д.д.д.д (1F, F⁸), 18.8 д.д.д (1F, F⁵); J_{H(1)F(8)} 1 Гц, J_{H(4B)F(8)} 1 Гц, J_{H(4B)F(7)} 3 Гц, J_{H(4B)F(6)} 1 Гц, J₅₆ 20.5 Гц, J₅₇ 3 Гц, J₅₈ 14 Гц, J₆₇ 19.5 Гц, J₆₈ 5 Гц, J₇₈ 21 Гц. Масс-спектр, m/z: 254 [M]⁺. C₉H₃ClF₄O₂. M 254.

5,6,7,8-Тетрафтор-1-этоксиизохроман-3-он (21). Жидкость. ИК спектр (пленка), ν, см⁻¹: 2985, 2939, 2906 (CH), 1770 (C=O), 1520, 1504 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.25 т (3H, CH₃, J_{CH3CH2} 7 Гц), 3.67 д.д.д.д.д (1H, H⁴_B, J_{4A4B} 20 Гц, J_{H(4B)F(7)} 2.5 Гц, J₁ 1, 1, 1 Гц), 3.82 д.к (1H, H_B(CH₂CH₃), J_{AB} 9.5 Гц, J_{CH3CH2} 7 Гц), 3.91 д (1H, H⁴_A, J_{4A4B} 20 Гц), 4.03 д.к (1H, H_A(CH₂CH₃), J_{AB} 9.5 Гц, J_{CH3CH2} 7 Гц), 6.33 с (1H, H¹). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.:

5.8 д.д.д.д (1F, F⁷), 8.9 д.д.д (1F, F⁶), 15.4 д.д.д (1F, F⁸), 17.7 д.д (1F, F⁵); J₅₆ 20.5 Гц, J₅₇ 2.5 Гц, J₅₈ 14 Гц, J₆₇ 20 Гц, J₆₈ 4 Гц, J₇₈ 21 Гц. Масс-спектр, m/z: 264.0400 [M]⁺. C₁₁H₈F₄O₃. M 264.0404.

Взаимодействие 3a-(трифторметил)-4,5,6,7-тетрафтор-3a,7b-дигидробензо[3,4]циклобута[1,2-d]-[1,3,2]диоксатиол-2,2-диоксида (16) с СО в FSO₃H–SbF₅. а. Смесь 0.2 г (0.59 ммоль) соединения **16** и 0.75 г (2.37 ммоль) смеси FSO₃H–SbF₅ интенсивно перемешивали в атмосфере СО в течение 2 ч при 20°C, переносили в 8 мл 5%-ной HCl, экстрагировали CH₂Cl₂, сушили MgSO₄, отгоняли растворитель, возгоняли в вакууме (100°C, 1 мм рт.ст.), получали 0.17 г (выход 94%) соединения **17** (смесь диастереомеров **A** и **B**, 84 : 16).

2-Трифторметил-2,3,4,5,6-пентафторбензоциклобутен-1-карбоновая кислота (17), смесь диастереомеров A и B, 84 : 16. Жидкость. ИК спектр (пленка), ν, см⁻¹: 1732 (C=O), 1524, 1485 (ФАР). **Диастереомер A.** Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) (из спектра смеси изомеров), δ, м.д.: 4.82 с (1F, H¹), 9.63 уш.с (1H, COOH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): –5.7 м (1F, F²), 13.8 д.д.д.д.д (1F, F⁴), 18.5 д.д.д.д (1F, F⁵), 23.1 д.д.д (1F, F⁶), 26.2 д.д.д.д.к (1F, F³), 81.2 д.д (3F, CF₃); J_{CF3F(2)} 9.5 Гц, J_{CF3F(3)} 3 Гц, J_{H(1)F(2)} 2 Гц, J₂₃ 4 Гц, J₂₄ 2 Гц, J₂₅ 3.5 Гц, J₃₄ 19.5 Гц, J₃₅ 8 Гц, J₃₆ 24 Гц, J₄₅ 18 Гц, J₄₆ 6 Гц, J₅₆ 19.5 Гц. **Диастереомер B.** Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 4.76 д (1F, H¹, J_{H(1)F(2)} 8 Гц), 9.63 уш.с (1H, COOH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 7.4 м (1F, F²), 13.3 д.д.д.д.д (1F, F⁴), 18.4 д.д.д.д (1F, F⁵), 23.4 д.д.д (1F, F⁶), 26.2 м (1F, F³), 84.3 д.д (3F, CF₃); J_{CF3F(2)} 9 Гц, J_{CF3F(3)} 4 Гц, J_{H(1)F(2)} 2 Гц, J₂₄ 2 Гц, J₂₅ 3.5 Гц, J₃₄ 19.5 Гц, J₃₅ 8 Гц, J₃₆ 23.5 Гц, J₄₅ 17.5 Гц, J₄₆ 6 Гц, J₅₆ 19 Гц. Масс-спектр, m/z: 305.9920 [M]⁺. C₁₀H₂F₈O₂. M 305.9922.

б. Аналогично предыдущему эксперименту из 0.21 г (0.62 ммоль) соединения **16** и 0.75 г (2.37 ммоль) смеси FSO₃H–SbF₅ получали при 65°C в течение 5 ч после экстракции и отгонки CH₂Cl₂ 0.17 г смеси, содержащей соединения **18** и **19** в соотношении 80 : 20 с общим содержанием в смеси продуктов ~70%. Хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент — смесь CCl₄–CHCl₃–CF₃CO₂H, 300 : 100 : 4), получали 76 мг (выход 45%) соединения **19**.

1-Трифторметил-4,5,6,7-тетрафториндан-2-он

(19). Жидкость. ИК спектр (пленка), ν , см^{-1} : 2960, 2924 (CH), 1782 (C=O), 1506 (ФАР). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.63 д.м (1H, H^3_{B} , $J_{3\text{A}3\text{B}}$ 23 Гц), 3.75 д (1H, H^3_{A} , $J_{3\text{A}3\text{B}}$ 23 Гц), 4.26 к (1H, H^1 , $J_{\text{H}(1)\text{CF}_3}$ 8.5 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д.: 7.6 д.д.д.т.д (1F, F^6), 10.2 д.д.д.д.т (1F, F^5), 22.4 д.д.д.т (1F, F^4), 24.7 д.д.к.д (1F, F^7), 95.2 д.д (3F, CF_3); $J_{\text{H}(1)\text{CF}_3}$ Гц, $J_{\text{F}(7)\text{CF}_3}$ 14 Гц, $J_{\text{H}(1)\text{F}(5)}$ 1.5 Гц, $J_{\text{H}(1)\text{F}(6)}$ 1 Гц, $J_{\text{H}(3)\text{F}(4)}$ 1.5 Гц, $J_{\text{H}(3)\text{F}(5)}$ 1 Гц, $J_{\text{H}(3)\text{F}(6)}$ 2 Гц, J_{45} 21 Гц, J_{46} 3 Гц, J_{47} 16.5 Гц, J_{56} 19 Гц, J_{57} 5 Гц, J_{67} 20.5 Гц. Масс-спектр, m/z : 272.0070 [M] $^+$. $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{F}_7\text{O}_1$. M 272.0067.

в. Аналогично предыдущему эксперименту б из 0.3 г (0.89 ммоль) соединения **16** и 1.13 г (3.57 ммоль) смеси $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ получали при 65–70°C в течение 8 ч CH_2Cl_2 экстракт, содержащий соединения **18** и **19** в соотношении 65 : 35 с общим содержанием в смеси продуктов ~70%. Последний промывали насыщенным водным раствором NaHCO_3 . Водную часть подкисляли HCl до pH ~1.0, экстрагировали Et_2O , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, возгоняли в вакууме (115°C, 1 мм рт.ст.), перекристаллизовывали из CCl_4 , получали 45 мг (выход 17%) соединения **18**.

(6-Трифторацетил-2,3,4,5-тетрафтор)уксусная кислота (18). Т.пл. 124.5–125.5°C (CCl_4). ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1730 (CO), 1527, 1497 (ФАР). Спектр ЯМР ^1H (CH_2Cl_2), δ , м.д. (из спектра смеси таутомеров **18** и **18a**, 40 : 60): 3.2 уш.с (OH), 3.86 с (2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{19}F (CH_2Cl_2), δ , м.д. (из спектра смеси таутомеров **18** : **18a**, 40 : 60): 7.8 д.д (1F, F^4), 15.7 д.д.д (1F, F^3), 24.1 д.д (1F, F^2), 26.9 м (1F, F^5), 85.8 д (3F, CF_3); J_{23} 20 Гц, J_{25} 11 Гц, J_{34} 21 Гц, J_{35} 7 Гц, J_{45} 21 Гц, $J_{\text{F}(5)\text{CF}_3}$ 20 Гц. Масс-спектр, m/z : 236.0092 [M] $^+$. $\text{C}_9\text{H}_4\text{F}_4\text{O}_3$. M 236.0091.

1-Гидроксид-1-трифторметил-5,6,7,8-тетрафторизохроман-3-он (18a). Спектр ЯМР ^1H (CH_2Cl_2), δ , м.д. (из спектра смеси таутомеров **18** и **18a**, 40 : 60): 3.2 уш.с (OH), 3.62 д (1H, H^4_{B} , $J_{4\text{A}4\text{B}}$ 21 Гц), 3.94 д (1H, H^4_{A} , $J_{4\text{A}4\text{B}}$ 21 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CH_2Cl_2), δ , м.д. (из спектра смеси таутомеров **18** и **18a**, 40 : 60): 8.1 д.д (1F, F^7), 12.5 д.д.д (1F, F^6), 20.5 д.д (1F, F^5), 27.6 д.д.к.д (1F, F^8), 77.5 д (3F, CF_3); J_{56} 21 Гц, J_{58} 13 Гц, J_{67} 20 Гц, J_{68} 7.5 Гц, J_{78} 21 Гц, $J_{\text{F}(8)\text{CF}_3}$ 10 Гц.

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 60 № 1 2024

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полифторированные бензоциклобутен-1-олы, а также циклические сульфозиферы бензоциклобутен-1,2-диола взаимодействуют с CO в смеси $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$, а перфтор-1-фенилбензоциклобутен-1-ол также и в среде TfOH. Карбонилирование, как правило, сопровождается трансформациями четырехчленного цикла (раскрытие, раскрытие с последующей гетероциклизацией с образованием производных изохромена, расширение до пятичленного цикла), в ряде случаев также наблюдалось образование полициклических димерных продуктов. Присоединение CO без раскрытия четырехчленного цикла также возможно, этому способствует снижение кислотности среды или температуры.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Сыци Ван выражает благодарность Китайскому совету по стипендиям (China Scholarship Council) за финансовую поддержку.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

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>

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., Никульшин П.В., Виноградов А.С., Зонов Я.В., Карпов В.М., Меженкова Т.В., Васильев А.В., Колдобский А.Б., Шилова О.С., Морозова С.М., Бургарт Я.В., Щегольков Е.В., Салоутин В.И., Соколов В.Б., Ак-

- синенко 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., Nenaidenko V.G., Moskalik M.Yu., Astakhova V.V., Shainyan B.A., Tabolin A.A., Ioffe S.L., Muzalevskiy V.M., Balenkova E.S., Shastin A.V., Tyutyunov A.A., Boiko V.E., Igumnov S.M., Dilman A.D., Adonin N.Yu., Bardin V.V., Masoud S.M., Vorobyeva D.V., Osipov S.N., Nosova E.V., Lipunova G.N., Charushin V.N., Prima D.O., Makarov A.G., Zibarev A.V., Trofimov B.A., Sobenina L.N., Belyaeva K.V., Sosnovskikh V.Ya., Obydenov D.L., Usachev S.A. *Russ. Chem. Rev.* **2019**, *88*, 425–569.] doi 10.1070/RCR4871
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*, Wiley, Hoboken, **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. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E. *J. Fluor. Chem.* **2014**, *162*, 71–77. doi 10.1016/j.jfluchem.2014.03.008
 11. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Rybalova T.V., Yu.V. Gatilov, Platonov V.E. *J. Fluor. Chem.* **2016**, *188*, 117–125. doi 10.1016/j.jfluchem.2016.06.014
 12. 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*, 1103–1111.] doi 10.1134/S1070428019080086
 13. Fu X.-F., Xiang Y. Yu, Z.-X. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4242–4246. doi 10.1002/chem.201405712
 14. Чуйков И.П., Карпов В.М., Платонов В.Е. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1992**, 1412–1419. [Chuikov I. P., Karpov V.M., Platonov V.E. *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* **1991**, *41*, 1104–1110.] doi 10.1007/BF00866597
 15. 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
 16. Зонов Я.В., Меженкова Т.В., Карпов В.М., Платонов В.Е. *ЖОрХ.* **2008**, *44*, 1675–1679. [Zonov Ya.V., Mezhenkova T.V., Karpov V.M., Platonov V.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 1652–1656.] doi 10.1134/S107042800811016X
 17. Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е., Сinyaков 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
 18. Ван С., Голохвастова Д.С., Зонов Я.В., Карпов В.М., Меженкова Т.В., Гатилов 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 10.31857/S0514749222060040
 19. Зонов Я.В., Голохвастова Д.С., Карпов В.М., Меженкова Т.В. *ЖОрХ.* **2023**, *59*, 51–61. [Zonov Ya.V., Golokhvastova D.S., Karpov V.M., Mezhenkova T.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2023**, *59*, 29–37.] doi 10.1134/S1070428023010025

Carbonylation and Other Transformations of Polyfluorobenzocyclobutenols in Super Acids

S. Wang^{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. Akad. Lavrent'eva 9, Novosibirsk, 630090 Russia*

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

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

Received July 29, 2022; revised August 10, 2022; accepted August 11, 2022

Acid-catalyzed carbonylation of a number of polyfluorinated benzocyclobuten-1-ols, as well as cyclic sulfoesters of benzocyclobuten-1,2-diols, in reaction with carbon monoxide has been carried out. The efficiency of using TfOH and FSO₃H-SbF₅ as acidic systems was evaluated. Both products of CO addition with the remaining four-membered ring — the corresponding carboxylic acids, and various products of carbonylation accompanied by its transformations (ring opening, opening followed by heterocyclization with the formation of isochromane derivatives, expansion to a five-membered one) were obtained. In some cases, the formation of polycyclic dimeric products was also observed.

Keywords: carbonylation, alcohols, carboxylic acids, polyfluorinated benzocyclobutenes, fluorosulfonic acid, trifluoromethanesulfonic acid, antimony pentafluoride