

ДЕФТОРИРОВАНИЕ И ДРУГИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ТЕТРАЛИНА, АЛКИЛТЕТРАЛИНОВ И 4-МЕТИЛ-1,2-ДИГИДРОНАФТАЛИНА В СИСТЕМЕ ZN–ДМФА. СИНТЕЗ ПЕРФТОР-1-ЭТИЛ- И -1-МЕТИЛНАФТАЛИНОВ

© 2024 г. В. Р. Сиянков, Т. В. Меженкова, В. М. Карпов*, Я. В. Зонов

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

Поступила в редакцию 25.10.2023 г.

После доработки 11.11.2023 г.

Принята к публикации 13.11.2023 г.

При взаимодействии перфтортетралина с цинком в ДМФА с последующей обработкой водой образуются 1,1,2,2,3,3,4,4,5,6,8-ундекафтортетралин, перфтор-2,2'-бинафтил и октафторнафталин. Из перфтор-1-этилтетралина в аналогичной реакции получают 1,2,3,4,6,7-гексафтор-5-(перфторэтил)нафталин и перфторированные 1-этил- и 1-винилнафталины, из перфтор-6-метилтетралина – 1,2,4,5,6,8-гексафтор-3-(трифторметил)нафталин и перфтор-2-метилнафталин, а из перфтор-4-метил-1,2-дигидронафталена – перфтор-1-метилнафталин. При взаимодействии перфтор-1-этилтетралина с цинком, активированным бромом, в ДМФА образуется смесь, содержащая (перфтор-4-этилнафталин-1-ил)цинка бромид, который под действием воды превращается в 1,2,3,4,6,7-гексафтор-5-(перфторэтил)нафталин, а в реакции с CuCl_2 дает перфтор-4,4'-диэтил-1,1'-бинафтил.

Ключевые слова: перфторированные метилтетралин, этилтетралин, нафталин, метилнафталин, этилнафталин, цинк, диметилформамид

DOI: 10.31857/S0514749224080017 **EDN:** RBGJLW

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что гексафтор-1,4-нафтохинон, полученный из октафторнафталена в реакции с азотной кислотой [1], используется в синтезе биологически активных соединений [2–8]. С этой точки зрения представляют интерес трифторметильные производные нафтохинона, поскольку введение группы CF_3 в молекулу органического соединения может оказывать существенное влияние на его биологическую активность [9–14]. Можно полагать, что в синтезе перфторнафтохинонов с группой CF_3 могли бы быть использованы перфторированные метилнафталины. Послед-

ние, кроме того, могут рассматриваться в качестве потенциальных предшественников неизвестных полифторированных нафталинметильных катионов (по аналогии с трифторметилполифторбензолами, которые используются для генерирования полифторбензильных катионов [15–17]). Перфторметилнафталины являются довольно труднодоступными соединениями. Они были получены при пропускании паров перфтор-1- и -2-метилдекалинов над стальной сеткой при 460°C [18]. Кроме того, перфтор-2-метилнафталин образовывался в смеси с другими соединениями в реакции октафторнафталена с CF_3Vg при 600°C [19] и при

нагревании с фторопластом-4 или с KF в автоклаве при 500 °C [20, 21], а также при дегалогенировании 2,3-дихлорперфтор-6-метилтетралина и перфтор-6-метил-1,4-дигидронафталина цинком в ДМФА [22]. Следует отметить, что перфториндан при взаимодействии с Zn/SnCl₂ в ДМФА дает (перфториндан-5-ил)цинкорганические соединения [23], а перфтор-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидронафталин под действием цинка в ДМФА подвергается дефторированию с образованием перфторированных тетралина и нафталина [24]. При этом данных об образовании цинкорганических соединений из перфтортетралина (**1**) в литературе нами не найдено.

В связи с вышеизложенным в настоящей работе исследованы свойства соединения **1** в системе Zn–ДМФА, а также изучено взаимодействие перфторированных 4-метил-1,2-дигидронафталина,

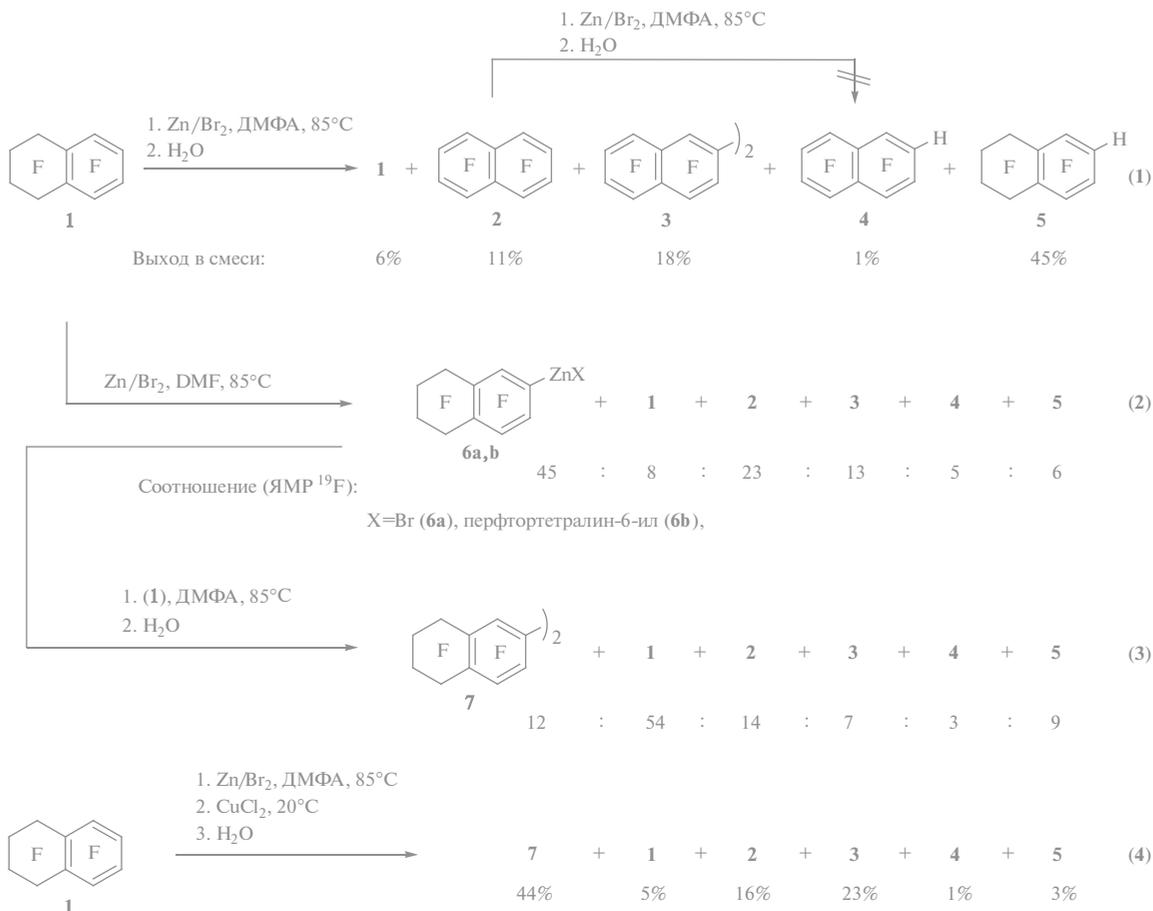
6-метил- и 1-этилтетралинов с цинком в ДМФА с целью получения перфтор-1- и -2-метилнафталинов и перфтор-1-этилнафталина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при взаимодействии перфтортетралина (**1**) с цинком, активированным с помощью брома (Zn/Br₂), при 85 °C в ДМФА, после отделения избытка цинка центрифугированием и обработки водой, образуется смесь, содержащая октафторнафталин (**2**), перфтор-2,2'-бинафтил (**3**), 1,2,3,4,5,6,8-гептафторнафталин (**4**), 1,1,2,2,3,3,4,4,5,6,8-ундекафтортетралин (**5**) и исходное соединение **1**. В отдельном эксперименте показано, что в условиях реакции соединение **2** не превращается в соединение **4** (схема 1, уравнение 1).

Показано, что до обработки водой реакционная смесь, полученная из тетралина **1** и Zn/Br₂ в ДМФА

Схема 1



в тех же условиях, после отделения цинка содержала цинкорганические соединения **6** ($X = Br$, перфтортетралин-6-ил) и соединения **1–5** (схема 1, уравнение 2). При нагревании такой смеси с дополнительным количеством тетралина **1** при $85^\circ C$ в ДМФА (схема 1, уравнение 3) или под действием $CuCl_2$ при $\sim 20^\circ C$ (схема 1, уравнение 4) получается смесь соединений **1–5** и перфтор-6,6'-битетралина (**7**).

Превращения тетралина **1** в соединения **2–7** могут быть представлены по следующей схеме (схема 2).

При взаимодействии тетралина **1** с цинком, по-видимому, происходит восстановление соединения **1** в анион-радикал **A**, который, с одной стороны, дает цинкорганический продукт **6**, а с другой — выбрасывает фторид-ион из бензильного положения с образованием радикала **B**. Последний восстанавливается до соответствующего тетралинильного аниона, который элиминирует фторид-ион, давая дигидронафталин **C**. Дефторирование соединения **C** приводит к образованию нафталина **2** (ср. с дефторированием перфтор-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидронафталина цинком в ДМФА [24] и с гидродефторированием перфтордиалкилбензолов в системе $Zn(Cu)$ –ДМФА– H_2O [25]).

Соединение **6** может выступать в качестве нуклеофила в реакции с тетралином **1**, давая битетралин **7**, что согласуется с образованием полифторбиариллов в реакции цинкорганических соединений полифтораренов с перфтораренами [26]. Битетралин **7** получается также при окислении соединения **6** с помощью $CuCl_2$ (ср. с образованием полифторбиариллов в реакции цинкорганических соединений полифтораренов с $CuCl_2$ [27]). Под действием H_2O соединение **6** дает

тетралин **5**. Дефторирование битетралина **7** и тетралина **5** приводит к образованию бинафтила **3** и нафталина **4** соответственно (схема 2).

В реакции перфтор-1-этилтетралина (**8**) с цинком в ДМФА при $50^\circ C$ с последующей обработкой водой образуется смесь, содержащая перфторированные 1-этилнафталин (**9**) и 1-винилнафталин (**10**), а также 1,2,3,4,6,7-гексафтор-5-(перфторэтил)нафталин (**11**). При повышении температуры и увеличении времени проведения реакции доля соединений **10** и **11** в смеси увеличивается, а этилнафталина **9** — уменьшается (схема 3).

Без обработки водой из этилтетралина **8** в системе Zn –ДМФА образуется смесь, содержащая соединения **9**, **10** и (перфтор-4-этилнафталин-1-ил)цинка бромид (**12**). Последнее соединение под действием воды превращается в гидропроизводное **11**, а в реакции с $CuCl_2$ дает перфтор-4,4'-диэтил-1,1'-бинафтил (**13**) (схема 3).

При дефторировании перфтор-4-метил-1,2-дигидронафталина (**14**) цинком в ДМФА при $\sim 20^\circ C$ образуется перфтор-1-метилнафталин (**15**), а при дефторировании перфтор-6-метилтетралина (**16**) при $80^\circ C$ после перегонки реакционной смеси с паром получают перфтор-2-метилнафталин (**17**) и 1,2,4,5,6,8-гексафтор-3-(трифторметил)нафталин (**18**) (схема 4).

Состав и строение полученных соединений установлены на основании данных масс-спектрометрии высокого разрешения и спектроскопии ЯМР ^{19}F и 1H . Структуру соединениям **6** (Ar_1ZnX , $X = Br, Ar_1$) приписывали на основании сравнения их спектров ЯМР ^{19}F со спектрами подобных цинкорганических соединений Ar_1ZnX ($X = Cl, Ar_1$), полученных при взаимодействии перфторинда-

Схема 2

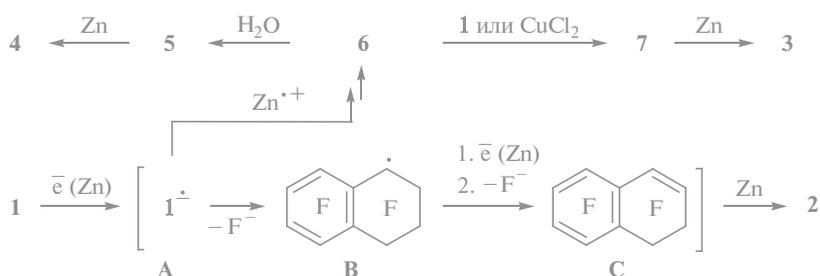


Схема 3

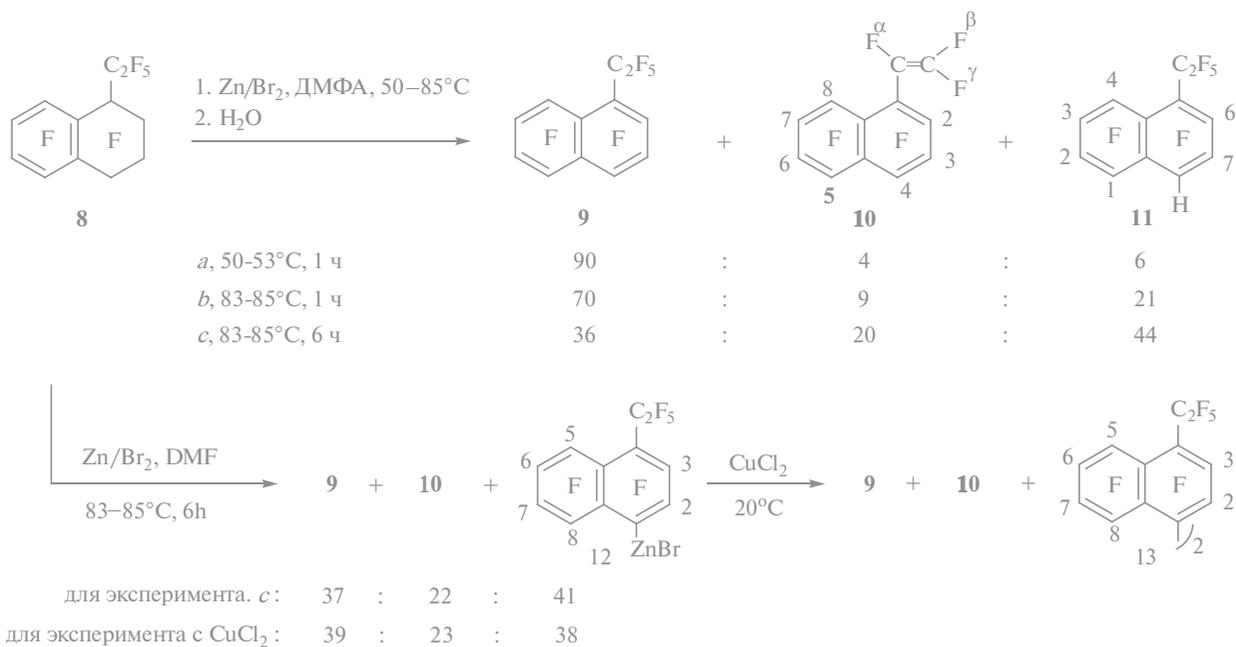


Схема 4

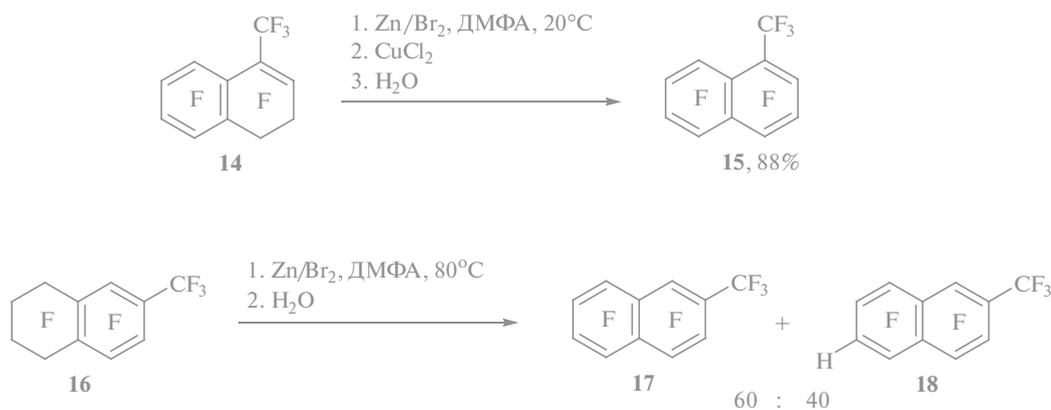
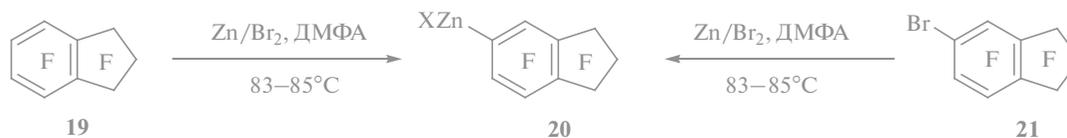


Схема 5



на (**19**) с Zn/SnCl₂ в ДМФА [23]. При этом нами показано, что в реакции соединения **19** с цинком, активированным бромом, образуются соединения **20** (Ar₁ZnX, X = Br, Ar₁), идентичные таковым, полученным из 5-бромперфториндана (**21**) (схема 5),

что подтверждено совпадением соответствующих сигналов в спектре ЯМР ¹⁹F пробы смешения.

Соединения **4**, **17**, **18** [22], **5** [28] идентифицированы сравнением их спектров ЯМР ¹⁹F и ¹H со спектрами заведомых образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{19}F и ^1H записывали на приборе Bruker AV-300 (282.4 и 300 МГц, ФРГ). 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.), нумерация атомов в соединениях приведена на схемах. 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, 70ЭВ). Состав реакционных смесей устанавливали на основании данным ЯМР ^{19}F , если не указано иное.

Исходные соединения **1** [29], **8** [30], **14** [31], **16** [22], **19** [32], **21** [28] синтезированы по описанным методикам.

Взаимодействие перфтортетралина (1) с цинком в ДМФА. а. К смеси 1.4 г (21.4 ммоль) цинкового порошка (ГОСТ 12601-76) и 3 мл ДМФА, помещенной в цилиндрическую склянку ($V \sim 15$ мл), при перемешивании на магнитной мешалке прибавляли 0.11 мл (0.34 г, 2.14 ммоль) Br_2 , перемешивали еще 10 мин. и охлаждали до $\sim 20^\circ\text{C}$. Затем прибавляли раствор 1.51 г (4.34 ммоль) соединения **1** в 3 мл ДМФА, продували аргоном, закрывали склянку и перемешивали при $80\text{--}85^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Избыток цинка отделяли центрифугированием, затем органическую часть переносили в двугорлую колбу и перегоняли с паром. Продукты реакции растворяли в CH_2Cl_2 , промывали 5%-ной HCl от остатков ДМФА, сушили CaCl_2 и отгоняли растворитель. Получали 0.87 г смеси, содержащей соединения **1**, **2**, **4** и **5** в соотношении $9 : 18 : 2 : 71$ (ЯМР ^{19}F).

1,1,2,2,3,3,4,4,5,6,8-Ундекафтортетралин (5) [28]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , из спектра смеси соединений **1** : **2** : **4** : **5** = $9 : 18 : 2 : 71$), δ , м.д.: 7.39 т.д.т (1H, H⁷, $J_{\text{H-F}}^8 \sim J_{\text{H-F}}^6$ 9.2 Гц, $J_{\text{H-F}}^5$ 6.3 Гц, $J_{\text{H-F}}^4$ 0.7 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , из спектра смеси соединений **1**, **2**, **4** и **5**), δ , м.д.: 23.3 д.т.д.т (1F, F⁵), 27.1 м (4F, F^{2,3}), 40.8 д.д.д.т (1F, F⁶), 52.5 т.д.т.т (1F, F⁸), 55.6 м и 56.2 м (4F, F^{1,4}); $J_{5,\text{H}}$ 6.3 Гц, $J_{6,\text{H}}$ 9.2 Гц, $J_{8,\text{H}}$ 9.2 Гц, J_{15} 1.5 Гц, J_{16} 2.2 Гц, J_{18} 21 Гц, J_{45} 21 Гц, J_{48} 1.5 Гц, J_{56} 21 Гц, J_{58} 15.5 Гц, J_{68} 9 Гц.

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 60 № 8 2024

Кубовый остаток после перегонки с паром подкисляли HCl , экстрагировали CH_2Cl_2 , промывали 5%-ной HCl от остатков ДМФА, сушили MgSO_4 и отгоняли растворитель. Получали 0.2 г продукта, который возгоняли в вакууме (125°C , 1–3 мм рт.ст.). Получали 0.18 г (выход 16.5%) соединения **3** (ЯМР ^{19}F).

Перфтор-2,2'-бинафтил (3). Т.пл. $154.5\text{--}156.5^\circ\text{C}$ из спирта ($153.5\text{--}154.5^\circ\text{C}$ из спирта [33]). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ , м.д.: 7.8 м (2F, F^{7,7'}), 11.1 м (2F, F^{6,6'}), 14.4 д.м (2F, F^{4,4'}, $J_{4,5}$ 58 Гц), 16.8 д.м (2F, F^{5,5'}, $J_{3,4}$ 58 Гц), 19.2 д.м (2F, F^{8,8'}, $J_{8,1}$ 69 Гц), 26.9 м (2F, F^{3,3'}), 47.0 д.м (2F, F^{1,1'}, $J_{1,8}$ 69 Гц). Масс-спектр, m/z : 505.9773 [M]⁺. $\text{C}_{20}\text{F}_{14}$. M 505.9771.

б. К смеси 0.94 г (13.8 ммоль) цинкового порошка и 2 мл ДМФА прибавляли 0.074 мл (0.23 г, 1.44 ммоль) Br_2 , перемешивали еще 10 мин. и охлаждали до $\sim 20^\circ\text{C}$. Затем прибавляли раствор 1 г (2.87 ммоль) соединения **1** в 2 мл ДМФА, продували аргоном и перемешивали при $80\text{--}85^\circ\text{C}$ 4 ч. Избыток цинка отделяли центрифугированием. Получали смесь, содержащую цинкорганические соединения **6** (**6a** : **6b** = $96 : 4$) и соединения **1–5** в соотношении **6** : **1** : **2** : **3** : **4** : **5** = $45 : 8 : 23 : 13 : 5 : 6$ (ЯМР ^{19}F).

(Перфтортетралин-6-ил)цинк бромид (6a) и бис(перфтортетралин-6-ил)цинк (6b), (**6a** : **6b** = $96 : 4$). **Соединение 6a**. Спектр ЯМР ^{19}F (ДМФА, из спектра смеси соединений **6** : **1** : **2** : **3** : **4** : **5** = $45 : 8 : 23 : 13 : 5 : 6$), δ , м.д.: 26.8–27.5 м (5F, F⁸, F^{2,3}), 56.2 м и 56.4 м (4F, F^{1,4}), 59.5 д (1F, F⁷, J_{78} 30 Гц), 73.6 д.т (1F, F⁵, $J_{58} \sim 23$ Гц, $J_{54} \sim 20$ Гц). **Соединение 6b**. Спектр ЯМР ^{19}F (ДМФА, из спектра смеси соединений **6** : **1** : **2** : **3** : **4** : **5** = $45 : 8 : 23 : 13 : 5 : 6$), δ , м.д.: 26.8–27.5 м (5F, F⁸, F^{2,3}), 56.2 м и 56.4 м (4F, F^{1,4}), 59.1 д (1F, F⁷, J_{78} 30 Гц), 73.2 к (1F, F⁵, $J_{58} \sim J_{54} \sim 21$ Гц).

К этой смеси прибавляли 1 г (2.87 ммоль) соединения **1**, продували аргоном и перемешивали при $80\text{--}85^\circ\text{C}$ в течение 7 ч. Получали смесь, содержащую **перфтор-6,6'-битетралин (7)** и соединения **1–6** в соотношении **7** : **1** : **2** : **3** : **4** : **5** : **6** = $12 : 54 : 14 : 7 : 3 : 9 : 1$ (ЯМР ^{19}F). Смесь перегоняли с паром. Продукты реакции растворяли в CH_2Cl_2 , промывали 5%-ной HCl от остатков ДМФА, сушили MgSO_4 и отгоняли растворитель. Получали 1.18 г смеси, содержащей соединения **7**, **1**, **2**, **4** и **5** в соотношении **7** : **1** : **2** : **4** : **5** = $7 : 59 : 18 : 4 : 12$ (ЯМР ^{19}F).

Кубовый остаток после перегонки с паром подкисляли HCl, экстрагировали CH₂Cl₂, промывали 5%-ной HCl от остатков ДМФА, сушили MgSO₄ и отгоняли растворитель. Получали 0.53 г смеси соединений **3** и **7** в равном соотношении (ЯМР ¹⁹F).

с. Реакцию 1.88 г (28.8 ммоль) цинка, 0.15 мл (0.47 г, 2.91 ммоль) Br₂ в 3 мл ДМФА и 2.0 г (5.74 ммоль) соединения **1** в 3 мл ДМФА (80–85°C, 4 ч) проводили по методике *a*. Избыток цинка отделяли центрифугированием. К органической части при ~20°C прибавляли 0.77 г (5.73 ммоль) CuCl₂, перемешивали 2 ч и оставляли на ночь. К смеси прибавляли 10 мл воды, 10 мл конц. HCl и перегоняли с паром. Продукты реакции растворяли в CH₂Cl₂, промывали 5%-ной HCl от остатков ДМФА, сушили MgSO₄ и отгоняли растворитель. Получали 0.85 г смеси, содержащей соединения **7**, **1**, **2**, **4** и **5** в соотношении **7** : **1** : **2** : **4** : **5** = 34 : 12 : 44 : 3 : 7 (ЯМР ¹⁹F), из которой возгонкой в вакууме (50°C, 20 мм рт.ст.) выделяли 0.38 г смеси соединений **1**, **2**, **4**, **5**. Затем из остатка возгонкой в вакууме (110°C, 1–2 мм рт.ст.) получали соединение **7**.

Перфтор-6,6'-битетралин (7). Выход 0.42 г (22 %). Т.пл. 121.7–122.9°C (из спирта). Спектр ЯМР ¹⁹F [(CD₃)₂CO], δ, м.д.: 25.9 м (2F, F^{8,8'}), 29.2 м (4F) и 29.4 м (4F, F^{2,2',3,3'}), 44.0 м (2F, F^{7,7'}), 53.9 м (2F, F^{5,5'}), 57.5 м (4F) и 58.4 м (4F, F^{1,1',4,4'}). Масс-спектр, *m/z*: 657.9646 [M]⁺. C₂₀F₂₂. *M* 657.9643.

Кубовый остаток после перегонки с паром подкисляли HCl, экстрагировали CH₂Cl₂ и промывали 5%-ной HCl для удаления остатков ДМФА. Экстракт сушили MgSO₄ и отгоняли растворитель. Получали 0.73 г смеси соединений **3** и **7** в соотношении 56 : 44 (ЯМР ¹⁹F).

Взаимодействие перфтор-1-этилтетралина (8) с цинком в ДМФА. *a*. К смеси 1.1 г (17.0 ммоль) цинкового порошка и 3 мл ДМФА, помещенной в цилиндрическую склянку (V ~ 15мл), при перемешивании прибавляли 0.086 мл (0.267 г, 1.67 ммоль) Br₂, перемешивали еще 10 мин. и охлаждали до ~20°C. Затем прибавляли раствор 1.5 г (3.35 ммоль) соединения **8** в 3 мл ДМФА, продували аргоном и перемешивали при 50–53°C в течение 1 ч. Избыток цинка отделяли центрифугированием, затем к органической части добавляли ~20 мл 5%-ной HCl и перегоняли с паром. Продукты реакции сушили CaCl₂. Получали

1.11 г смеси, содержащей соединения **9**, **10** и **11** в соотношении 90 : 4 : 6 (ЯМР ¹⁹F).

Эту смесь массой 2 г (из 2 экспериментов) с добавлением ~1 мл гексана запаивали в ампулу и выдерживали при 4°C в течение недели. Затем, чтобы отделить образовавшуюся твердую фазу от жидкой, ампулу переворачивали и выдерживали при 4°C еще в течение 1 недели. Охлажденную до –10°C ампулу разрезали, твердую часть возгоняли (40°C, 1 мм рт.ст.). Получали соединение **9**.

Перфтор-1-этилнафталин (9). Выход 1.27 г (51%). Вязкая жидкость. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 7.0 м (1F, F³), 8.8 м (1F, F⁶), 12.5 м (1F, F⁷). 18.5 д.м (1F F⁵_B, J₅₄ 79 Гц), 30.6 м (1F F⁸), 31.8 д.м (1F, F⁴_A, J₄₅ 79 Гц), 43.8 м (1F, F²), 60.5 д.д.м (2F, CF₂, J_{CF2-F(8)} 81 Гц, J_{CF2-F(2)} 45 Гц), 79.7 д.д.т (3F, CF₃, J_{CF3-F(8)} 26 Гц, J_{CF3-F(2)} 11 Гц, J_{CF3-CF2} 2.5 Гц). Масс-спектр, *m/z*: 371.9804 [M]⁺. C₁₂F₁₂. *M* 371.9803.

b. Аналогично предыдущему эксперименту, из 1.5 г (3.35 ммоль) соединения **8** (83–85°C, 1 ч) получали 0.98 г смеси, содержащей соединения **9**, **10** и **11** в соотношении 70 : 9 : 21 (ЯМР ¹⁹F).

c. Аналогично эксперименту *a*, из 1.5 г (3.35 ммоль) соединения **8** (83–85°C, 6 ч) после отделения избытка цинка получали смесь, в которой содержались соединения **9**, **10** и **12** в соотношении 37 : 22 : 41 (ЯМР ¹⁹F). Затем смесь обрабатывали как в эксперименте *a*. Получали 0.8 г смеси, содержащей соединения **9**, **10** и **11** в соотношении 36 : 20 : 44 (ЯМР ¹⁹F).

1,2,3,4,6,7-Гексафтор-5-(перфторэтил)нафталин (11). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, из спектра смеси соединений **9** : **10** : **11** = 36 : 20 : 44), δ, м.д.: 8.07 т (1H, J 8.4 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, из спектра смеси соединений **9** : **10** : **11** = 36 : 20 : 44), δ, м.д.: 7.3 т.м (1F, F², J 20 Гц), 10.2 м (1F, F³), 16.4 м (1F, F¹), 29.2 м (1F, F⁴), 31.3 м (1F, F⁷), 40.1 м (1F, F⁶), 59.4 д.д.м (2F, CF₂, J_{CF2-F(4)} 81 Гц, J_{CF2-F(6)} 45 Гц), 79.4 д.д.т (3F, CF₃, J_{CF3-F(4)} 24 Гц, J_{CF3-F(6)} 10 Гц, J_{CF3-CF2} 2.5 Гц). Масс-спектр (ГХ-МС), *m/z*: 354 [M]⁺. C₁₂H₁₁F₁₁. *M* 354. Масс-спектр, *m/z*: 353.9893 [M]⁺. C₁₂H₁₁F₁₁. *M* 353.9897.

d. Аналогично эксперименту *a*, из 2 г (4.46 ммоль) соединения **8** (83–85°C, 6 ч) после отделения избытка цинка получали смесь, в которой содержались

соединения **9**, **10** и **12** в соотношении 39 : 23 : 38 (ЯМР ^{19}F).

(Перфтор-4-этилнафталин-1-ил)цинка бромид (12). Спектр ЯМР ^{19}F (ДМФА, из спектра смеси соединений **9** : **10** : **12** = 39 : 23 : 38), δ , м.д.: 3.0 д.д.м (1F, F⁷, J₂₂, 20 Гц), 6.3 д.д.д (1F, F⁶, J₂₀, 18, 7.5 Гц), 26.3 м (1F, F⁸), 26.7 м (1F, F⁵), 37.8 т.д.к.т (1F, F³, J₄₄, 31, 12, 7 Гц), 53.5 д.т. (1F, F², J₃₁, 7 Гц), 62.5 д.д.к (2F, CF₂, J₈₁, 44, 2.2 Гц), 81.3 д.д.т (3F, CF₃, J₂₅, 12, 2.2 Гц).

К полученной смеси при ~20°C при перемешивании прибавляли 0.62 г (4.61 ммоль) CuCl₂, перемешивали еще в течение 1 ч и оставляли на ночь. Затем прибавляли ~10 мл воды, ~10 мл конц. HCl и перегоняли с паром. В дистиллят добавляли ~10 мл конц. HCl, водой доводили объем до 100 мл. Органическую часть промывали водой, отделяли, сушили CaCl₂. Получали 0.6 г смеси, содержащей соединения **9**, **10** и **11** в соотношении 60 : 36 : 4 (ЯМР ^{19}F).

Перфтор-1-винилнафталин (10). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl₃, из спектра смеси соединений **9** : **10** : **11** 60 : 36 : 4), δ , м.д.: 1.2 д.д.д.м (1F, F^α, J_{α,γ} 119 Гц, J_{α,β} = 31 Гц, J_{α,δ} 31 Гц), 6.6 м (1F, F³), 8.0 м (1F, F⁶), 10.3 м (1F, F⁷), 17.5 м (1F, F⁸), 17.8 д.м (1F, F⁵, J_{5,4} 64 Гц), 29.6 д.м (1F, F⁴, J_{4,5} 64 Гц), 38.8 м (1F, F²), 47.6 д.д.д (1F, F^γ, J_{γ,α} 119 Гц, J_{γ,β} 66 Гц, J_γ 7 Гц), 64.9 д.д.м (1F, F^β, J_{β,γ} 66 Гц, J_{β,α} 31 Гц). Масс-спектр (ГХ-МС), m/z : 334 [M]⁺. C₁₂F₁₀. M 334. Масс-спектр, m/z : 333.9830 [M]⁺. C₁₂F₁₀. M 333.9835.

В кубовый остаток после перегонки с паром добавляли ~10 мл конц. HCl, водой доводили объем до ~100 мл и экстрагировали CH₂Cl₂ (1 × 10 мл и затем 4 × 5 мл). Экстракты объединяли, сушили MgSO₄ и отгоняли растворитель. Получали 0.8 г темного смолообразного продукта, который хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – гексан). Выделяли несколько фракций (0.42 г), которые содержали соединение **13**, а также неидентифицированные примеси, в том числе, по-видимому, бинафтилы, содержащие группы CF=CF₂ и C₂F₅ или 2 группы CF=CF₂ (ГХ-МС, m/z : 706 [M]⁺ для соединения **13**, 668 [M]⁺ и 630 [M]⁺ соответственно). Аналитический образец соединения **13** (0.05 г) получали перекристаллизацией 0.18 г загрязненного соединения **13** из смеси CH₂Cl₂–гексан.

Перфтор-4,4'-диэтил-1,1'-бинафтил (13). Т.пл. 138–139.5°C (CH₂Cl₂–гексан). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl₃), δ , м.д.: 9.8 м (2F, F^{7,7'}). 11.8 м (2F, F^{6,6'}), 20.3 м (2F, F^{8,8'}), 31.6 т.м (2F, F^{5,5'}, J_{F(5)-CF2} 80 Гц), 33.8 д.м (2F, F^{2,2'}, J₂₀ 20 Гц), 41.4 т.м (2F, F^{3,3'}, J_{F(3)-CF2} 44 Гц), 60.3 д.д.м (4F, 2CF₂, J_{CF2-F(5)} 80 Гц, J_{CF2-F(3)} 44 Гц), 80.2 д.д.т (6F, 2CF₃, J_{CF3-F(5)} 27 Гц, J_{CF3-F(3)} 11 Гц, J_{CF3-CF2} 2.5 Гц). Масс-спектр, m/z : 705.9632 [M]⁺. C₂₄F₂₂. M 705.9643.

Взаимодействие перфтор-4-метил-1,2-дигидро-нафталина (14) с цинком в ДМФА. К смеси 0.82 г (12.54 ммоль) цинкового порошка и 3 мл ДМФА, помещенной в цилиндрическую склянку (V ~ 15 мл), при перемешивании на магнитной мешалке прибавляли 0.1 мл (0.31 г, 1.94 ммоль) Br₂, перемешивали еще 10 мин и охлаждали на водяной бане со льдом. Затем прибавляли раствор 1.5 г (4.17 ммоль) соединения **14** в 3 мл ДМФА, продували аргоном, закрывали склянку и перемешивали при охлаждении 10 мин и при ~20°C еще 30 мин. Избыток цинка отделяли центрифугированием. Органические части, полученные в 2 параллельных опытах, объединяли. К полученной смеси при ~20°C при перемешивании добавляли 1.1 г (8.18 ммоль) CuCl₂, перемешивали еще 3 ч и оставляли на ночь. Затем добавляли ~10 мл воды, ~10 мл конц. HCl и перегоняли с паром. В дистиллят добавляли ~10 мл конц. HCl, водой доводили объем до 100 мл. Органическую часть промывали водой, отделяли, сушили CaCl₂. Получали 2.36 г (выход 88%) продукта **15**, содержащего незначительные примеси, к которому добавляли ~2 мл гексана, запаивали в ампулу и выдерживали при 4°C в течение недели. Выпавшие кристаллы отделяли от жидкости и возгоняли (~25°C, 1 мм рт. ст.). Получали индивидуальный метилнафталин **15**.

Перфтор-1-метилнафталин (15). Выход 1.3 г (48%). Т.пл. 27–29°C. Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl₃), δ , м.д.: 7.0 м (1F, F³), 8.8 м (1F, F⁶), 11.9 м (1F, F⁷). 18.2 д.м (1F, F⁵, J₅₄ 74 Гц), 27.1 м (1F, F⁸), 30.7 д.м (1F, F⁴, J₄₅ 74 Гц), 39.3 м (1F, F²), 108.5 д.д (3F, CF₃, J_{CF3-F(8)} 51 Гц, J_{CF3-F(2)} 44 Гц). Масс-спектр, m/z : 321.9832 [M]⁺. C₁₁F₁₀. M 321.9835.

Взаимодействие перфтор-6-метилтетралина (16) с цинком в ДМФА. Аналогично эксперименту *a* с соединением **1**, из 0.40 г (1.01 ммоль) метилтетралина **16**, 0.33 г (5.05 ммоль) цинкового порошка и 0.03 мл (0.093 г, 0.58 ммоль) Br₂ в 2 мл ДМФА (80°C, 4 ч) по-

лучали 0.21 г смеси метилнафталинов **17** и **18** в соотношении 60 : 40 (спектр ЯМР ^{19}F).

Взаимодействие перфториндана (19) и 5-бромперфториндана (21) с цинком в ДМФА. а. Реакция соединения 21. К смеси 0.55 г (8.4 ммоль) цинкового порошка и 1.5 мл ДМФА, помещенной в цилиндрическую склянку ($V \sim 15$ мл), при перемешивании на магнитной мешалке прибавляли 0.045 мл (0.14 г, 0.9 ммоль) Br_2 , перемешивали еще 10 мин. и охлаждали до $\sim 20^\circ\text{C}$. Затем прибавляли раствор 0.605 г (4.34 ммоль) соединения **21** в 1.5 мл ДМФА, продували аргоном, закрывали склянку и перемешивали при $80\text{--}85^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Избыток цинка отделяли центрифугированием, получали смесь, содержащую цинкорганические соединения **20** и **1,1,2,2,3,3,4,5,7-нонафториндан (22)** в соотношении 90 : 10 (ЯМР ^{19}F).

(Перфториндан-5-ил)цинка бромид (20а) и бис(перфториндан-5-ил)цинк (20б). (**20а** : **20б** = 90 : 10). **Соединение 20а.** Спектр ЯМР ^{19}F (ДМФА, из спектра смеси соединений **20** : **22**=90 : 10), δ , м.д.: 16.5 д.д.т (1F, F^7 , J_{76} 30 Гц, J_{74} 25 Гц, J_{71} 7 Гц), 34.6 м (2F, F^2), 57.2 м (2F) и 57.7 м (2F, $F^{1,3}$), 63.1 д (1F, F^6 , J_{67} 30 Гц), 70.7 д (1F, F^4 , J_{47} 22 Гц), ср. со спектром (перфториндан-5-ил)цинка хлорида [23]. **Соединение 20б.** Спектр ЯМР ^{19}F (ДМФА, из спектра смеси соединений **20** : **22** = 90 : 10), δ , м.д.: 16.1 д.д.т (1F, F^7 , J_{76} 31 Гц, J_{74} 25 Гц, J_{71} 7 Гц), 34.6 м (2F, F^2), 57.3 м (2F) и 57.7 м (2F, $F^{1,3}$), 62.8 д (1F, F^6 , J_{67} 31 Гц), 70.6 д (1F, F^4 , J_{47} 25 Гц), ср. со спектром соединения **20б** [23].

б. Реакция соединения 19. Эксперимент с 1.65 г (25 ммоль) цинка, 0.13 мл (0.4 г, 2.5 ммоль) брома в 3 мл ДМФА и 1.5 г (5 ммоль) соединения **19** в 3 мл ДМФА проводили аналогично эксперименту *а* (5 ч, $80\text{--}85^\circ\text{C}$). После отделения избытка цинка получали смесь, содержащую цинкорганические соединения **20** (**20а** : **20б** = 90 : 10) и исходное соединение **19** в соотношении **20** : **19** = 65 : 35 (ЯМР ^{19}F). Смесь перегоняли с паром. Продукты реакции растворяли в CH_2Cl_2 , промывали 5%-ной HCl от остатков ДМФА, сушили CaCl_2 и отгоняли растворитель. Получали 0.77 г смеси, содержащей соединения **22** и **19** в соотношении **22** : **19** = 65 : 35 (ЯМР ^{19}F).

Структура соединений **20а,б**, полученных в экспериментах *а* и *б*, подтверждена совпадением со-

ответствующих сигналов в спектре ЯМР ^{19}F пробы смешения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перфторированные тетралин, 1-этил- и 6-метилтетралины и 4-метил-1,2-дигидронафталин под действием цинка в ДМФА дефторируются с образованием перфторированных нафталина, 1-этил-, 1- и 2-метилнафталинов. Наряду с этим, из перфтортетралина и перфтор-1-этилнафталина получают цинкорганические соединения, которые под действием воды превращаются в гидропроизводные перфтораренов, а в реакции с CuCl_2 дают перфтор-6,6'-битетралин и перфтор-4,4'-диэтил-1,1'-бинафтил соответственно.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якобсон Г.Г., Штейнгарц В.Д., Ворожцов-мл. Н.Н. *ЖВХО* **1964**, *9*, 702–704. [Yakobson G.G., Shteingarts V.D., Vorozhtsov Jr. N.N. *C.A.* **1965**, *62*, 9078b].
2. Zakharova O.A., Goryunov L.I., Troshkova N.M., Ovchinnikova L.P., Shteingarts V.D., Nevinsky G.A. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 270–274.
doi 10.1016/j.ejmech.2009.10.006
3. Zakharova O.A., Ovchinnikova L.P., Goryunov L.I., Troshkova N.M., Shteingarts V.D., Nevinsky G.A. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 2321–2326.
doi 10.1016/j.ejmech.2010.02.009
4. Zakharova O.A., Ovchinnikova L.P., Goryunov L.I., Troshkova N.M., Shteingarts V.D., Nevinsky G.A. *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, *19*, 256–260.
doi 10.1016/j.bmc.2010.11.027

5. Goryunov L.I., Zhivetyeva S.I., Nevinsky G.A., Shteingarts V.D. *ARKIVOC*. **2011**, 8, 185–191. doi 10.3998/ark.5550190.0012.814
6. Zakharova O.A., Ovchinnikova L.P., Zhivetyeva S.I., Goryunov L.I., Shteingarts V.D., Tretyakov E.V., Nevinsky G.A. *Adv. Res.* **2016**, 6, 1–12. doi 10.9734/AIR/2016/24265
7. Zhivetyeva S.I., Zakharova O.D., Ovchinnikova L.P., Baev D.S., Bagryanskaya I.Yu., Shteingarts V.D., Tolstikova T.G., Nevinsky G.A., Tretyakov E.V. *J. Fluor. Chem.* **192**, **2016**, 68–77. doi 10.1016/j.jfluchem.2016.10.014
8. Zhivetyeva S.I., Tretyakov E.V., Bagryanskaya I.Yu. *J. Fluor. Chem.* **2018**, 206, 19–28. doi 10.1016/j.jfluchem.2017.11.010
9. Leroux F., Jeschke P., Schlosser M. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 827–856. doi 10.1021/cr040075b
10. Purser S., Moore P.R., Swallow S., Gouverneur V. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 320–330. doi 10.1039/b610213c
11. Zhou Y., Wang J., Gu Z., Wang S., Zhu W., Aceña J.L., Soloshonok V.A., Izawa K., Liu H. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 422–518. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00392
12. Meanwell N.A. *J. Med. Chem.* **2018**, 61, 5822–5880. doi 10.1021/acs.jmedchem.7b01788
13. Wua J., Zhang H., Ding X., Tan X., Shen H.C., Chen J., He W., Deng H., Song L., Cao W. *J. Fluor. Chem.* **2019**, 220, 54–60. doi 10.1016/j.jfluchem.2019.02.002
15. Abula A., Z. Xu Z., Zhu Z., Peng C., Chen Z., Zhu W., Aisa H.A. *J. Chem. Inf. Model.* **2020**, 60, 6242–6250. doi 10.1021/acs.jcim.0c00898
16. Pozdnyakovich Yu.V., Shteingarts V.D. *J. Fluor. Chem.* **1974**, 4, 283–296. doi 10.1016/S0022-1139(00)80865-9
17. Pozdnyakovich Yu.V., Shteingarts V.D. *J. Fluor. Chem.* **1974**, 4, 297–316. doi 10.1016/S0022-1139(00)80866-0
18. Fadeev D.S., Chuikov I.P., Mamatyuk V.I. *J. Fluor. Chem.* **2016**, 182, 53–60. doi 10.1016/j.jfluchem.2015.12.003
19. Gething B., Patrick C.R., Smith B.J.K., Tatlow J.C. *J. Chem. Soc.* **1962**, 190–193. doi 10.1039/JR9620000190
20. Weigert F.J. *J. Fluor. Chem.* **1993**, 61, 1–9. doi 10.1016/S0022-1139(00)80410-8
21. Мальшева В.В., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г. *Изв. АН. Сер. хим.* **1974**, 1669 [Malysheva V.V., Platonov V.E., Yakobson G.G. *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* **1974**, 23, 1598].
22. Платонов В.Е., Мальшева В.В., Якобсон Г.Г. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н.* **1977**, 2, 133 [Platonov V.E., Malysheva V.V., Yakobson G.G. *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim. Nauk, С. А.* **1977**, 87, 134761d].
23. Синяков В.Р., Меженкова Т.В., Карпов В.М., Зонов Я.В. *ЖОрХ.* **2017**, 53, 1786–1791. [Sinyakov V.R., Mezhenkova T.V., Karpov V.M., Zonov Ya.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, 52, 1822–1827]. doi 10.1134/S1070428017120065
24. Виноградов А.С., Краснов В.И., Платонов В.Е. *ЖОрХ.* **2008**, 44, 101–107. [Vinogradov A.S., Krasnov V.I., Platonov V.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, 44, 95–102]. doi 10.1134/S1070428008010119
25. Hu C.M., Long F., Xu Z.Q. *J. Fluor. Chem.* **1990**, 48, 29–35. doi 10.1016/S0022-1139(00)82599-3
26. Krasnov V.I., Platonov V.E., Beregovaya I.V., Shchegoleva L.N. *Tetrahedron.* **1997**, 53, 1797–1812. PII: S0040-4020(96)01090-3
27. Виноградов А.С., Платонов В.Е. *ЖОрХ.* **2015**, 51, 1419–1425. [Vinogradov A.S., Platonov V.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, 51, 1388–1394]. doi 10.1134/S107042801510005X
28. Miller A.O., Krasnov V.I., Peters D., Platonov V.E., Miethchen R. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 3817–3819. doi 10.1016/S0040-4039(00)00527-X
29. Фурин Г.Г., Малюта Н.Г., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г. *ЖОрХ.* **1974**, 10, 830–838.
30. Бардин В.В., Позднякович Ю.В., Штейнгарц В.Д. А.с. 491605 (1974). СССР. Б.И. **1975**, № 42.
31. Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E., Yakobson G.G. *J. Fluor. Chem.* **1985**, 28, 121–127. doi 10.1016/S0022-1139(00)85198-2
32. Zonov Y.V., Karpov V.M., Platonov V.E. *J. Fluor. Chem.* **2012**, 135, 159–166. doi 10.1016/j.jfluchem.2011.10.006
33. Malyuta N.G., Platonov V.E., Furin G.G., Yakobson G.G. *Tetrahedron* **1975**, 31, 1201–1207. doi 10.1016/0040-4020(75)85057-5
34. Осина О.И., Штейнгарц В.Д. *ЖОрХ.* **1974**, 10, 329–334. [Osina O.I., Shteingarts V.D., С. А. **1974**, 80, 120611y).

Defluorination And Other Transformations of Perfluorinated Tetralin, Alkyltetralins and 4-Methyl-1,2-Dihydronaphthalene with Zinc in DMF. Synthesis of Perfluorinated 1-Ethyl- and 1-Methylnaphthalenes

V. R. Sinyakov, T. V. Mezhenkova, V. M. Karpov*, and Ya. V. Zonov

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

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

Received October 25, 2023; revised November 11, 2023; accepted November 13, 2023

The interaction of perfluorotetralin with zinc in DMF followed by the treatment with water gave 1,1,2,2,3,3,4,4,5,6,8-undecafluorotetralin, perfluoro-2,2'-binaphthyl and octafluoronaphthalene. 1,2,3,4,6,7-Hexafluoro-5-(perfluoroethyl)naphthalene and perfluorinated 1-ethyl- and 1-vinylnaphthalenes were obtained from perfluoro-1-ethyltetralin by a similar reaction. Perfluoro-6-methyltetralin under similar conditions formed 1,2,4,5,6,8-hexafluoro-3-(trifluoromethyl)naphthalene and perfluoro-2-methylnaphthalene. The reaction of perfluoro-4-methyl-1,2-dihydronaphthalene with zinc in DMF resulted in the formation of perfluoro-1-methylnaphthalene. When perfluoro-1-ethyltetralin reacted with bromine-activated zinc in DMF, a mixture containing (perfluoro-4-ethylnaphthalene-1-yl)zinc bromide was formed, which was converted into 1,2,3,4,6,7-hexafluoro-5-(perfluoroethyl)naphthalene and perfluoro-4,4'-diethyl-1,1'-binaphthyl under the action of water and CuCl₂, respectively.

Keywords: perfluorinated methyltetralin, ethyltetralin, naphthalene, methylnaphthalene, ethylnaphthalene, zinc, dimethylformamide