

## Фотокаталитическое радикальное присоединение 1,1,2,2-тетрафтор-1-иодэтана к алкенам.

Svatava Voltrová and Petr Beier\*

*Institute of Organic Chemistry and Biochemistry of the Czech Academy of Sciences,  
Flemingovo nám. 542/2, 166 10 Prague 6, Czech Republic*

*E-mail: beier@uochb.cas.cz*

**Аннотация:** Сообщается о фотокаталитическом радикальном присоединении и реакции присоединения-элиминирования терминальных алкенов с 1,1,2,2-тетрафтор-1-иодэтана при облучении голубым LED цветом. Фоторедокс катализ с Rhodamine B или Eosin Y обеспечен соответствующими 1,1,2,2-тетрафтор-1-иодоалканами или 1,1,2,2-тетрафторалканами с хорошими выходами. Полученные иодопроизводные были успешно гидродеиодированы с образованием насыщенных 1,1,2,2-

Ключевые слова: фотокатализ, радикальное присоединение, тетрафториодэтан, LED, Rhodamine B; Eosin Y

*Введение:* Радикальное перфторалкилирование является популярным методом введения перфторалкильных групп в органические молекулы с целью изменения свойств соединений [1-2]. Традиционно перфторалкил галиды были использованы для генерации перфторалкилиновых радикалов, однако, более недавно метал сульфонаты и сульфонилхлориды дали подтверждение, что они могут быть подходящими радикальными прекурсорами [3-7]. Различные подходы для гомолитического расщепления связи углерод-галоген в перфторалкил галидах были рассмотрены, они включают радикальные инициаторы (AIBN [8], Et<sub>3</sub>B [9], или пероксиды [10]) металлы ( магний [11], железо [1], или медь [12], Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [13], каталитический трифенилфосфин [14], или УФ облучение [15-16].

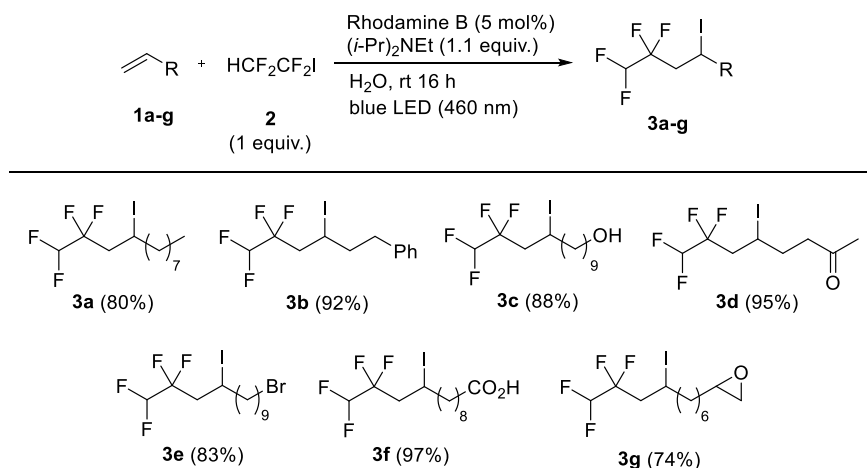
Недавно, окислительно-восстановительная реакция под действием света и в частности промотированное перфторалкилирование видимым светом [7, 17-20] показало альтернативу перфторалкилированию, промотированному радикальными инициаторами В этом случае органические красители получают преимущество над дорогим рутениевым или иридиевым катализом. Здесь мы сообщаем о каталитическом радикальном присоединении или присоединении-отщеплении соответственно Rhodamine B или Eosin Y с помощью HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>I к терминальным алкенам. Соединения с тетрафторэтильной группой являются редкими [21-26] и эта работа должна улучшить доступность к ним с целью изучения их свойств.

### Результаты и обсуждение

В настоящей работе мы использовали голубой LED свет, испускаемый Rhodamine B [27] или Eosine Y [28] как фотокатализаторов в реакциях радикального присоединения или присоединения-отщепления HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>I с алкенами. Терминальный алкен **1** образуя различные функциональные группы (алкил, арил, гидроксил, карбоновую кислоту) претерпевал радикальное присоединение только в эквимольном соотношении с 1,1,2,2-тетрафтор-1-иодэтаном (**2**) в присутствии (*i*-Pr)<sub>2</sub>NEt и каталитическим Rhodamine B в воде, образуя соответствующий тетрафториодалкан **3** с высоким выходом (Схема 1). Реакция протекала мягко при комнатной температуре, и полная конверсия **1** была достигнута в течении 16 часов (ГХЖ контроль).

Интересно, что эксперимент с **3b** показал, что зеленый LED свет (525 нм) может быть использован с подобной эффективностью, что и синий цвет. В условиях, показанной на Схеме 1, гекс-1-ин и цис-стильбен не приводили к продуктам присоединения.

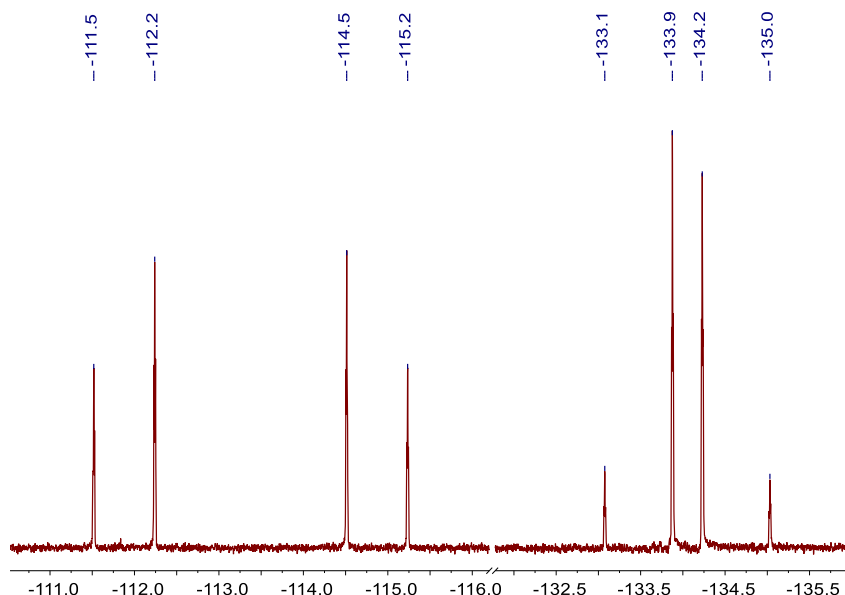
### Scheme 1



ЯМР <sup>19</sup>F спектр иодо производного **3** показал интересное расщепление очевидно по причине присутствия магнитно не эквивалентного (диастереотопного) атома фтора (Рис. 1)

### Рис.1

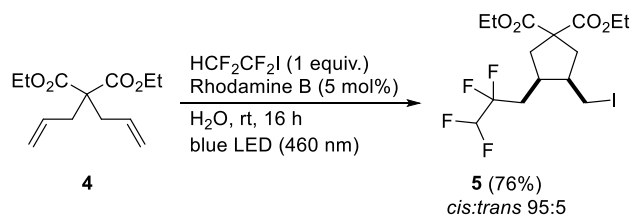
<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} ЯМР спектр **3a**



Можно было бы ожидать, что механизм включает гомолитическое расщепление связи углерод-йод с образованием радикала, который добавляется к терминальному алкену. С целью проверки этого механизма реакция с 2,2-диаллилмалонатом (**4**) была проведена. Образованный фторалкильный радикал вызвал каскад радикальных присоединений – 5-экзо триг циклизацию

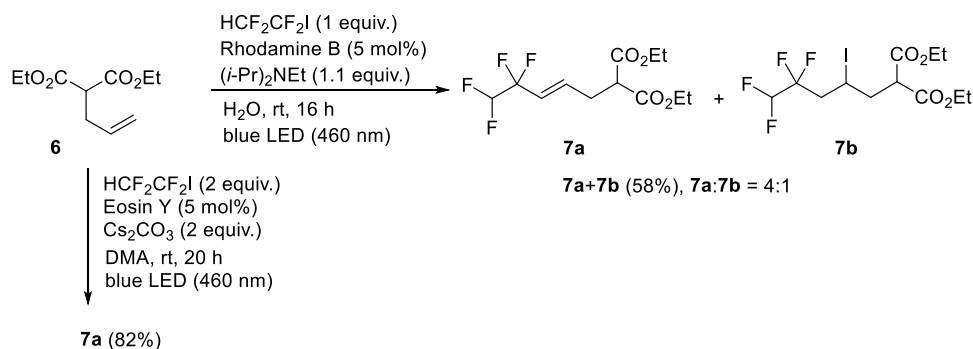
в циклопентановый продукт **5**, который был выделен с хорошим выходом и высокой цис-селективностью (Схема 2)

### Scheme 2



Диэтилаллилмалонат (**6**) превращался под действием Rhodamine B катализатора главным образом в алкен **7a** (продукт элиминирования HI после радикального присоединения) в смеси с продуктом присоединения **7b**. Однако применение Eosin Y как фотокатализатора приводило к образованию **7a**, что и наблюдаются на схеме 3. Образование продукта элиминирования согласуется с предварительными сообщениями по использованию Eosin Y и карбоната цезия. [28].

### Scheme 3



В последующем мы приложили наше внимание на замещение атома иода в соединении **3** на водород с целью достигнуть терминальных тетрафторэтил-замещенных алифатических соединений. В направлении этой цели, соединение **3b** было обработано избытком  $\text{LiAlH}_4$  в THF с образованием (5,5,6,6-тетрафторгексил)бензола (**8**) с высоким выходом (Схема 4)

Было установлено, что эта реакция зависит от субстрата. Когда эпоксид **3g** восстанавливали либо  $\text{LiAlH}_4$  или  $\text{H}_2/\text{Pd}$ , реакции не наблюдалось даже в течении продолжительного времени (48 ч), и исходный материал выделяли неизменным.  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектр **8** показывает два набора сигналов: дублет ( $^2J_{\text{FH}} = 54.0$  Hz) для  $\text{CF}_2\text{H}$  группы и триплет дублетов ( $^3J_{\text{FH}} = 18.2, 2.0$  Hz) для  $\text{CF}_2$  группы (Рис. 2).

### Scheme 4

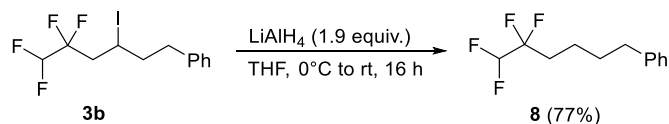
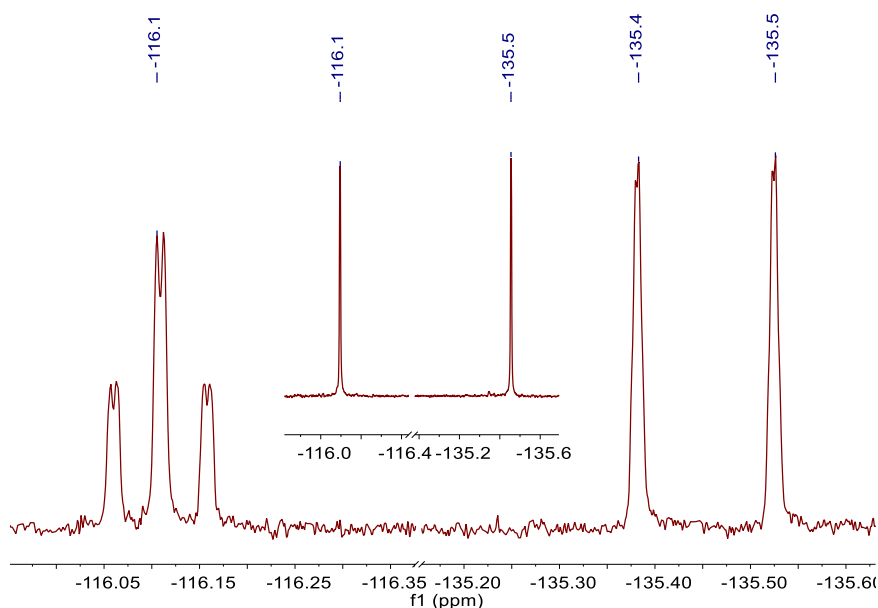


Рис. 2.  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектр **8**;  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  спектр показан как вставка.



**Заключение:** Комбинация необычных органических красительных катализаторов и облучение LED приводит к радикальному присоединению тетрафторидэтана к терминальным алкенам, давая 1,1,2,2-тетрафтор-4-иодоалканы с высоким выходом. Альтернативно, радикальное присоединение и замещение и удаление HI обеспечивает соответствующие 1,1,2,2-тетрафторалкены. Производные иода были гидродеиодированы с помощью лития алюминий гидрида, образуя насыщенные 1,1,2,2-тетрафторалканы. Таким образом, тетрафторидметан ( $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ ) является полезным и ценным реагентом для радикального введения  $\text{HCF}_2\text{CF}_2$  группы в фотокаталитических условиях.

### Экспериментальная часть

#### Общая процедура.

Реакции с материалами, чувствительными к воздуху, проводили в атмосфере аргона используя стандартную методику Шленка. Были использованы коммерчески доступные реагенты, если не указано иное. Колончатая флэш-хроматография применялась с использованием силикагеля 60 (0.040–0.063 mm). <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, и <sup>19</sup>F ЯМР спектры были измерены на 5 мм ЯМР трубках. В <sup>13</sup>C ЯМР спектрах отвязывались от привязки протонов. Значение химических сдвигов ( $\delta$ ) даны в ppm (м.д.) относительно внутреннего стандарта  $\text{Me}_4\text{Si}$  (0 ppm для <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР) или остаточного растворителя и для внутреннего стандарта  $\text{CFCI}_3$  (0 ppm для <sup>19</sup>F ЯМР). Константы взаимодействия (Coupling constants ( $J$ )) приведены в Герцах. ГЖХ и масс спектры были получены на 5% метилполисилоксановой колонке, соединенной с квадрупольным масс селективным детектором электронов (70 eV). Масс спектры высокого разрешения (HRMS) были получены с использованием электрораспылительной ионизацией (ESI), электронной ионизацией (EI) или двойной ESI/MALDI ионизацией. Применяли 3 W LED источник (синий 455-475 nm или зеленый 515-535 nm), состоящий из светопроводящего стеклянного цилиндра, который был погружен прямо в реакционный сосуд.

**Синтез соединения 3.** Смесь алкена **1** (1.0 mmol) и воды (10 mL) была охлаждена до 0 °C и дегазирована заполнением с помощью насоса заполнением азотом в течении 3 раз. К этой эмульсии добавляли (*i*-Pr)<sub>2</sub>NEt (192  $\mu\text{L}$ , 1.10 mmol), Rhodamine B (24 mg, 0.05 mmol), и  $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{I}$  (227 mg, 103  $\mu\text{L}$ , 1.0 mmol) используя предварительно охлажденный до 0 °C шприц. Перемешиваемая реакционная смесь была нагрета до комнатной температуры и облучалась синей LED лампой в течении 16 часов (GC-MS control). Затем реакционная масса была

разбавлена Et<sub>2</sub>O, промыта водой и солевым раствором. Органический слой осушали MgSO<sub>4</sub> и и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали на хроматографической колонке с силикагелем (hexane:EtOAc, 97:3) получая продукт **3**.

**1,1,2,2-Тетрафтор-4-иодододекан (3a)**: Выход: 80%; бесцветное масло, <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.72 (tdd, *J* = 53.9, 3.0, 2.3 Hz, 1H), 4.39–4.27 (m, 1H), 2.96–2.57 (m, 2H), 1.91–1.69 (m, 2H), 1.61–1.38 (m, 2H), 1.36–1.21 (m, 10H), 0.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H); <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 117.52 (tt, *J* = 249.2, 29.4 Hz), 110.03 (tt, *J* = 249.9, 41.1 Hz), 40.85 (t, *J* = 21.2 Hz), 40.64, 31.99, 29.73, 29.51, 29.37, 28.71, 22.81, 22.41 (t, *J* = 2.0 Hz), 14.24; <sup>19</sup>F ЯМР (377 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ –112.75 to –117.32 (m, 2F), –134.35 to –137.52 (m, 2F).; HRMS (EI<sup>+</sup>) *m/z* вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>F<sub>4</sub>I [M]<sup>+</sup>: 368.0624, найдено 368.0621.

**(5,5,6,6- Тетрафтор -3-иодогексилбензол (3b)**: Выход: 92%; бесцветное масло, <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.35–7.26 (m, 2H), 7.27–7.17 (m, 3H), 5.70 (tdd, *J* = 53.9, 3.0, 2.2 Hz, 1H), 4.28 (tt, *J* = 8.4, 5.3 Hz, 1H), 3.00–2.63 (m, 4H), 2.13 (tt, *J* = 7.9, 5.0 Hz, 2H); <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 140.25, 128.71, 128.66, 126.46, 117.50 (tt, *J* = 249.5, 29.6 Hz), 109.97 (tt, *J* = 250.1, 41.1 Hz), 42.06 (d, *J* = 2.1 Hz), 40.85 (t, *J* = 21.2 Hz), 35.84, 21.52 (t, *J* = 2.5 Hz).; <sup>19</sup>F ЯМР (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ –111.96 to –116.66 (m, 2F), –133.82 to –136.55 (m, 2F); HRMS (EI<sup>+</sup>) *m/z* вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>F<sub>4</sub>I [M]<sup>+</sup>: 359.9998, найдено 359.9994.

**12,12,13,13- Тетрафтор -10-иодотридекан-1-ол (3c)**: Выход: 88%; бесцветное масло, <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.71 (tt, *J* = 53.9, 2.7 Hz, 1H), 4.31 (tt, *J* = 8.6, 5.1 Hz, 1H), 3.61 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H), 2.89–2.58 (m, 2H), 2.02 (s, 1H), 1.84–1.70 (m, 2H), 1.59–1.49 (m, 2H), 1.40–1.21 (m, 12H); <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 117.46 (tt, *J* = 249.1, 29.4 Hz), 109.96 (tt, *J* = 250.0, 41.0 Hz), 63.07, 40.78 (t, *J* = 21.1 Hz), 40.53 (d, *J* = 1.9 Hz), 32.86, 29.64, 29.57, 29.46, 29.40, 28.60, 25.82, 22.39; <sup>19</sup>F ЯМР (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ –113.20 to –117.20 (m), –134.18 to –137.30 (m); HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z* вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>F<sub>4</sub>IO [M+H]<sup>+</sup>: 399.0808, найдено 399.0811.

**7,7,8,8- Тетрафтор -5-иодооктан-2-он (3d)**: Выход: 95%; бесцветное масло, <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.74 (tdd, *J* = 53.8, 3.2, 2.2 Hz, 1H), 4.49–4.23 (m, 1H), 2.99–2.55 (m, 4H), 2.17 (s, 3H), 2.16–2.07 (m, 1H), 1.97 (dddd, *J* = 15.2, 9.8, 8.1, 5.4 Hz, 1H); <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 206.79, 117.34 (tt, *J* = 249.4, 29.4 Hz), 109.92 (tt, *J* = 250.1, 40.8 Hz), 43.75, 41.03 (t, *J* = 21.3 Hz), 34.25 (d, *J* = 2.2 Hz), 30.21, 21.21 (t, *J* = 2.7 Hz); <sup>19</sup>F ЯМР (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ –112.26 to –116.45 (m), –134.10 to –136.77 (m); HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z* вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>F<sub>4</sub>IO [M+H]<sup>+</sup>: 326.9869, найдено 326.9866.

**13-Бром-1,1,2,2-тетрафтор-4-иодотридекан (3e)**: Выход: 83%; бесцветное масло, <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.72 (tdd, *J* = 53.9, 3.1, 2.2 Hz, 1H), 4.32 (tdd, *J* = 8.3, 5.8, 4.3 Hz, 1H), 3.40 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.92–2.55 (m, 2H), 1.90–1.80 (m, 4H), 1.36–1.23 (m, 12H); <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 117.48 (tt, *J* = 249.1, 29.4 Hz), 114.26, 109.98 (tt, *J* = 250.0, 41.0 Hz), 40.81 (t, *J* = 21.2 Hz), 40.54 (d, *J* = 1.9 Hz), 34.11, 32.93, 29.65, 29.42, 29.37, 28.81, 28.59, 28.26, 22.37; <sup>19</sup>F ЯМР (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ –112.92 to –117.43 (m), –134.50 to –137.09 (m); HRMS (EI<sup>+</sup>) *m/z* вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>F<sub>4</sub>BrI [M–H]<sup>+</sup>: 458.9808, найдено 368.9799.

**12,12,13,13- Тетрафтор -10-иодотридекановая кислота (3f)**: Выход: 97%; бесцветное масло, <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.72 (tt, *J* = 53.9, 2.7 Hz, 1H), 4.32 (tdd, *J* = 8.3, 5.7, 4.3 Hz, 1H), 2.95–2.55 (m, 2H), 2.35 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.79 (ddp, *J* = 19.7, 9.8, 4.5 Hz, 2H), 1.63 (p, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.53 (tq, *J* = 7.7, 3.8, 2.8 Hz, 1H), 1.42–1.29 (m, 9H); <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 180.37, 117.51 (tt, *J* = 249.1, 29.4 Hz), 110.01 (tt, *J* = 250.1, 41.1 Hz), 40.81 (t, *J* = 21.1 Hz), 40.54 (d, *J* = 1.9 Hz), 34.18, 29.65, 29.27, 29.24, 29.10, 28.57, 24.75, 22.37 (t, *J* = 2.5 Hz); <sup>19</sup>F ЯМР (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ –112.70 to –117.55 (m), –134.26 to –137.53 (m); HRMS (ESI<sup>+</sup>) *m/z* вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>F<sub>4</sub>IO<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 413.0601, найдено 413.0602.

**2-(9,9,10,10- Тетрафтор -7иодододецил)оксиран (3g)**: Выход: 74%; бесцветное масло, <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.71 (tdd, *J* = 53.9, 3.2, 2.2 Hz, 1H), 4.31 (tdd, *J* = 8.3, 5.7, 4.3 Hz, 1H), 2.89 (tdd, *J* = 5.0, 3.9, 2.7 Hz, 1H), 2.86–2.60 (m, 2H), 2.77–2.68 (m, 1H), 2.45 (dd, *J* = 5.0, 2.7 Hz, 1H), 1.78 (ddt, *J* = 14.7, 9.6, 5.0 Hz, 2H), 1.58–1.22 (m, 10H); <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 117.48 (tt, *J* = 249.2, 29.4 Hz), 109.97 (tt, *J* = 250.1, 41.0 Hz), 52.41, 47.18, 40.79 (t, *J* = 21.2 Hz), 40.46 (d, *J* = 1.8 Hz), 32.52, 29.57, 29.28, 28.54 (d, *J* = 1.8 Hz), 25.99, 22.27 (t, *J* = 2.5 Hz); <sup>19</sup>F ЯМР (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ –112.73

to  $-117.45$  (m),  $-134.39$  to  $-137.12$  (m); HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$  вычислено для  $C_{12}H_{20}F_4IO$  [M+H]<sup>+</sup>: 383.0495, найдено 383.0493.

*Синтез соединения 5 (диэтил цис-3-(иодометил)-4-(2,2,3,3-тетрафторпропил)циклопентан-1,1-дикарбоксилат:*

Диэтил 2,2-диаллилмалонат (**4**) (120 mg, 0.5 mmol) и вода (5 mL) охлаждали до 0 °C и дегазировали трехкратным заполнением с помощью насоса атмосферой азота. К этой эмульсии добавляли Rhodamine B (12 mg, 0.025 mmol) и затем иодид **2** (227 mg, 103  $\mu$ L, 1.0 mmol) с помощью предварительно охлажденного до 0 °C дозатора (шприца). Перемешиваемая реакционная смесь была нагрета до комнатной температуры и облучалась синей LED лампой в течении 16 часов (GC-MS control). Затем реакционная масса была разбавлена Et<sub>2</sub>O, промыта водой и солевым раствором. Органический слой осушали MgSO<sub>4</sub> и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали на хроматографической колонке с силикагелем (hexane:EtOAc, 99:1) получая продукт **5** (180 mg желтого масла, 76% Выход) как смесь *цис:транс* изомеров в соотношении 95:5. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  5.70 (tt,  $J = 54.0$ , 2.6 Hz, 1H), 5.11–5.07 (m, 1H), 5.06 (t,  $J = 1.2$  Hz, 1H), 4.26–4.08 (m, 4H), 3.18 (ddd,  $J = 9.8$ , 5.2, 1.0 Hz, 1H), 3.01 (t,  $J = 9.9$  Hz, 1H), 2.61 (dt,  $J = 7.5$ , 1.2 Hz, 2H), 2.57–2.43 (m, 2H), 2.34–2.18 (m, 1H), 2.14–1.82 (m, 1H), 1.28–1.15 (m, 6H); <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  172.03, 170.70, 132.30, 119.09, 117.85 (tt,  $J = 247.3$ , 29.5 Hz), 110.11 (tt,  $J = 249.4$ , 41.6 Hz), 61.76 (d,  $J = 9.6$  Hz), 61.19, 45.44, 39.73, 36.70, 35.41 (d,  $J = 2.2$  Hz), 28.45 (t,  $J = 21.8$  Hz), 14.09, 13.97 (d,  $J = 3.0$  Hz); <sup>19</sup>F ЯМР (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$   $-102.18$  to  $-108.83$  (m),  $-125.64$  (ddd,  $J = 53.3$ , 38.9, 8.5 Hz); HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$  вычислено для  $C_{15}H_{22}F_4IO_4$  [M+H]<sup>+</sup>: 469.04934, найдено 469.04935.

*Добавление HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>I к диэтил 2-аллилмалонату 6:*

а) *Реакция катализована Rhodamine B.* Смесь диэтил 2-аллилмалоната (**6**) (200 mg, 1 mmol) и воды (10 mL) охлаждали до 0 °C и дегазировали трехкратным заполнением с помощью насоса атмосферой азота. К этой эмульсии добавляли (*i*-Pr)<sub>2</sub>NEt (192  $\mu$ L, 1.10 mmol), Rhodamine B (24 mg, 0.050 mmol), и HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>I (227 mg, 103  $\mu$ L, 1.0 mmol) с помощью предварительно охлажденного до 0 °C дозатора (шприца). Перемешиваемая реакционная смесь была нагрета до комнатной температуры и облучалась синей LED лампой в течении 16 часов (GC-MS control).

Реакционная масса по данным GC-MS анализа содержала смесь продукта присоединения-отщепления **7a** и продукта присоединения **7b**.

Темно-красная суспензия была разбавлена Et<sub>2</sub>O, промыта водой и солевым раствором. Органический слой осушали MgSO<sub>4</sub> и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали на хроматографической колонке с силикагелем (hexane:EtOAc, 95:5) получая смесь **7a** и **7b** (250 mg темно-желтого масла, 58% Выход, **7a:7b** 4:1)

б) *Реакция катализована Eosin Y.*

*Reaction catalyzed with Eosin Y.*

Смесь диэтил 2-аллилмалоната (**6**) (200 mg, 1 mmol) и воды (10 mL) охлаждали до 0 °C и дегазировали трехкратным заполнением с помощью насоса атмосферой азота. К этой эмульсии добавляли Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (652 mg, 2 mmol), Eosin Y (32 mg, 0.05 mmol), и HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>I (454 mg, 206  $\mu$ L, 2.0 mmol) с помощью предварительно охлажденного до 0 °C дозатора (шприца). Перемешиваемая реакционная смесь была нагрета до комнатной температуры и облучалась синей LED лампой в течении 20 часов. Реакционная смесь по данным GC-MS была чистым продуктом присоединения-отщепления **7a**. Красная суспензия была разбавлена Et<sub>2</sub>O, промыта водой и солевым раствором. Органический слой осушали MgSO<sub>4</sub> и концентрировали при пониженном давлении.

Выход 247 mg (82%) бесцветное масло **7a**. Диэтил(Е)-2-(4,4,5,5тетрафторпент-2-ен-1-ил)малонат (**7a**): <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  5.75 (tt,  $J = 53.8$ , 2.9 Hz, 1H), 4.34–4.07 (m, 4H), 2.40–2.21 (m, 1H), 2.15–2.00 (m, 1H), 1.97–1.77 (m, 1H), 1.54–1.43 (m, 2H), 1.26 (td,  $J = 7.1$ , 5.5 Hz, 6H); <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  169.47, 167.89, 117.38 (tt,  $J = 247.3$ , 29.4 Hz), 110.11 (tt,  $J = 249.4$ , 40.3

Hz), 61.87, 61.85, 32.99, 29.12 (t,  $J = 22.4$  Hz), 20.25, 19.62 (t,  $J = 5.5$  Hz), 14.15, 14.09;  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta -116.19$  (t,  $J = 17.2$  Hz),  $-136.03$  (dd,  $J = 53.7, 26.3$  Hz); HRMS (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$  вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{F}_4\text{O}_4$  [M+H]<sup>+</sup>: 301.1063, найдено 301.1062.

**Восстановление** (5,5,6,6-тетрафтор-3-иодогексил)бензола (**3b**). (5,5,6,6-Тетрафторгексил)бензол (**8**):

**Соединение 3b** (150 mg, 0.42 mmol) растворяли в безводном тетрагидрофуране (2 mL) и охлаждали до 0 °C. Затем добавляли  $\text{LiAlH}_4$  (30 mg, 0.79 mmol) и реакционной смеси позволяли нагреваться до комнатной температуры. При перемешивании в течении 16 часов (GC-MS control). Насыщенный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2 mL) и воды (30 mL) были добавлены и реакционная масса экстрагировалась  $\text{Et}_2\text{O}$ . Органический слой осушали  $\text{MgSO}_4$  и концентрировали при пониженном давлении. Остаток был очищен на хроматографической колонке с силикагелем с помощью гексана, давая продукт **8** (75 mg бесцветное масло, 77% Выход).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.34–7.29 (m, 2H), 7.25–7.18 (m, 3H), 5.71 (tt,  $J = 54.1, 2.8$  Hz, 1H), 2.67 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 2.10–1.91 (m, 2H), 1.78–1.69 (m, 2H), 1.69–1.60 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  141.99, 128.53, 128.50, 126.04, 118.13 (tt,  $J = 245.8, 29.2$  Hz), 110.47 (tt,  $J = 249.1, 41.5$  Hz), 35.73, 31.22, 29.78 (t,  $J = 22.5$  Hz), 20.20 (t,  $J = 3.8$  Hz);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta -116.11$  (td,  $J = 18.2, 2.0$  Hz),  $-135.45$  (d,  $J = 54.0$  Hz); HRMS (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_4$  [M]<sup>+</sup>: 234.1032, найдено 234.1033.

**Благодарности:** Данная работа была финансово поддержана Академией наук Чехии (RVO: 61388963). Мы также благодарны P&M Invest Ltd. за бесплатные образцы  $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ .

## References

- [1] Dolbier, W. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1557.
- [2] Studer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 8950.
- [3] Ji, Y.; Brueckl, T.; Baxter, R. D.; Fujiwara, Y.; Seiple, I. B.; Su, S.; Blackmond, D. G.; Baran, P. S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 14411.
- [4] Wei-Yuan, H.; Yuan, X. *Chin. J. Chem.* **1990**, *8*, 362.
- [5] Fujiwara, Y.; Dixon, J. A.; O'Hara, F.; Funder, E. D.; Dixon, D. D.; Rodriguez, R. A.; Baxter, R. D.; Herle, B.; Sach, N.; Collins, M. R.; Ishihara, Y.; Baran, P. S. *Nature* **2012**, *492*, 95.
- [6] Zhang, C. *Adv. Synth. Cat.* **2014**, *356*, 2895.
- [7] Nagib, D. A.; MacMillan, D. W. *Nature* **2011**, *480*, 224.
- [8] Greiner, J.; Milius, A.; Riess, J. G. *J. Fluorine Chem.* **1992**, *56*, 285.
- [9] Takeyama, Y.; Ichinose, Y.; Oshima, K.; Utimoto, K. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3159.
- [10] Bravo, A.; Bjørsvik, H.-R.; Fontana, F.; Liguori, L.; Mele, A.; Minisci, F. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7128.
- [11] Chen, Q.-Y.; Qiu, Z.-M.; Yang, Z.-Y. *J. Fluorine Chem.* **1987**, *36*, 149.
- [12] Beier, P.; O'Hagan, D.; Pearson, C.; Petty, M. C.; Slawin, A. M. Z. *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 671.
- [13] Zhang, C. P.; Chen, Q. Y.; Guo, Y.; Xiao, J. C.; Gu, Y. C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4536.
- [14] Huang, W.-Y.; Zhang, H.-Z. *J. Fluorine Chem.* **1990**, *50*, 133.
- [15] Habib, M. H.; Mallouk, T. E. *J. Fluorine Chem.* **1991**, *53*, 53.
- [16] Qiu, Z.-M.; Burton, D. J. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3465.
- [17] Mizuta, S.; Verhoog, S.; Engle, K. M.; Khotavivattana, T.; O'Duill, M.; Wheelhouse, K.; Rassias, G.; Medebielle, M.; Gouverneur, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2505.
- [18] Iqbal, N.; Jung, J.; Park, S.; Cho, E. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 539.
- [19] Wozniak, L.; Murphy, J. J.; Melchiorre, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5678.
- [20] Wang, Y.; Wang, J.; Li, G. X.; He, G.; Chen, G. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1442.
- [21] Chernykh, Y.; Hlat-Glembová, K.; Klepetářová, B.; Beier, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 4528.
- [22] Beier, P.; Chernykh, Y.; Opekar, S.; Klepetářová, B. *Synlett* **2012**, *23*, 1187.
- [23] Chernykh, Y.; Beier, P. *J. Fluorine Chem.* **2013**, *156*, 307.
- [24] Chernykh, Y.; Jurásek, B.; Beier, P. *J. Fluorine Chem.* **2015**, *171*, 162.
- [25] Václavík, J.; Chernykh, Y.; Jurásek, B.; Beier, P. *J. Fluorine Chem.* **2015**, *169*, 24.
- [26] Li, L.; Ni, C.; Xie, Q.; Hu, M.; Wang, F.; Hu, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 9971.
- [27] Yoshioka, E.; Kohtani, S.; Jichu, T.; Fukazawa, T.; Nagai, T.; Kawashima, A.; Takemoto, Y.; Miyabe, H. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7217.
- [28] Tiwari, D. P.; Dabral, S.; Wen, J.; Wiesenthal, J.; Terhorst, S.; Bolm, C. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4295.

