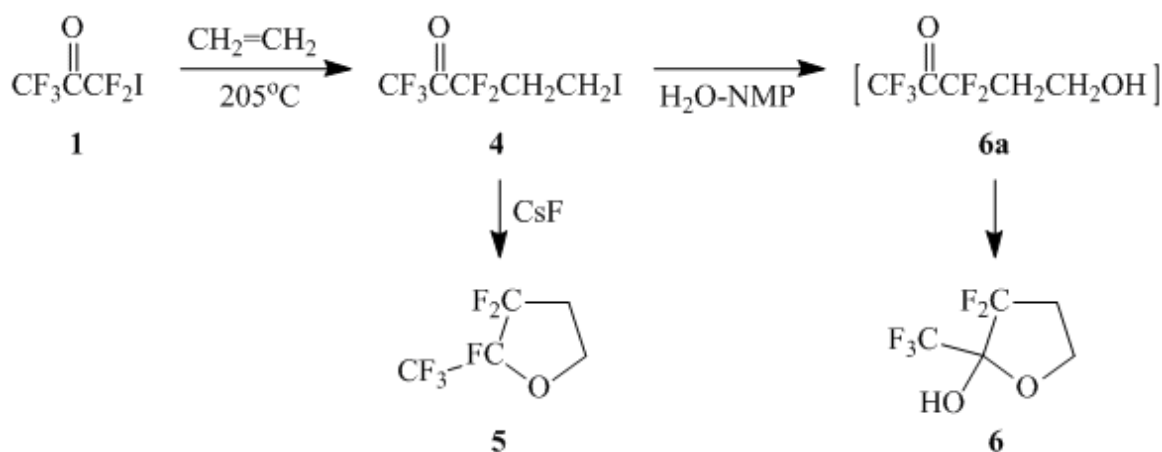


Действительно, ацетон **1** в условиях термического инициирования гладко присоединяется к этилену с образованием аддукта **4** – исходного соединения для получения оксолана **5** внутримолекулярной циклизацией **4** в присутствии CsF. Омыление **4** в условиях, описанных в

работе [2], привело к образованию оксиоксолана **6** – продукта внутримолекулярной циклизации первоначально образующегося карбинола **6a**.

Схема 2



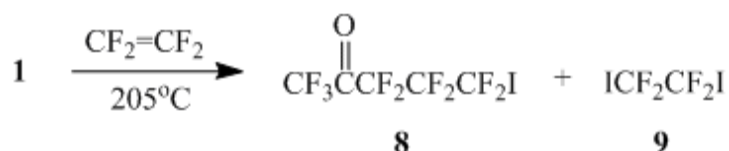
Дегидратацией оксиоксолана **6** под действием P_2O_5 был получен олефин **7**. Разумеется, непосредственным предшественником кетоолефина **7** является карбинол **6a**, однако полукеталь **6** весьма стабилен, и смещение равновесия $\mathbf{6} \leftrightarrow \mathbf{6a}$ вправо осуществляется с заметной скоростью лишь при $\sim 300^\circ\text{C}$ (нагревание реакционной смеси на пламени горелки):

Схема 3



Реакция **1** с тетрафторэтиленом (автоклав, 205°C) приводит к образованию аддукта **8** (Схема 4), однако в этом случае в качестве побочного продукта образуется 1,2-диодтетрафторэтан (**9**), образующий с **8** азеотропную смесь; аналитически чистый образец **8** выделить не удалось. Строение **8** было установлено на основании данных хроматомасс-спектрологии и ЯМР ^{19}F .

Схема 4



Таким образом, вышеприведенные примеры показывают, что реакции радикального присоединения иодпентафторацетона к фторированным и нефторированным этиленам и дальнейшие превращения образующихся аддуктов являются удобным методом введения перфторацетонильной группы в различные классы органических соединений.

Экспериментальная часть

ЯМР ^1H , ^{19}F спектры записаны на спектрометре “Bruker AVANCE-300” при 300 и 282 MHz, соответственно, внешний стандарт CDCl_3 или D_2O . Химические сдвиги для ^1H спектров приведены относительно остаточного сигнала растворителя (δ 7.25, 4.79) и даются в м.д. относительно TMS. Химические сдвиги спектров ^{19}F приведены в м.д. относительно CF_3COOH . Слабопольные сдвиги имеют положительное значение. Раман спектры записаны на Раман спектрометре Jobin Yvon LabRam. Масс-спектры записаны на масс-спектрометре Finnigan Polaris Q (Trace GC ultra).

Иодпентафторацетон (**1**) получен по методу [3].

Димеризация иодпентафторацетона в присутствии меди

Смесь иодпентафторацетона (**1**) (30 г, 0,109 моль) порошкообразной меди (7 г, 0,11 г-атома) нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 100°C/3 часа, образовавшийся димер **2** (16,1 г, выход количественный) эвакуировали в приемник (-78°C) при пониженном давлении. Спектр ЯМР ^{19}F полученного продукта идентичен спектру, описанному в [1]. Последующей перегонкой дистиллята выделено 15,5 г **2**, т.кип. 69-70°C (лит. данные: т.кип. 65-72°C [1]).

Реакция иодпентафторацетона с этиленом.

Смесь **1** (25 г, 91 ммол) и этилена (6 л, 240 ммол) нагревали при 200°C/10 час, по окончании реакции жидкую часть реакционной массы (27 г) перегнали и получили 24,6 г (89%) аддукта **4**, т.кип. 70-79°C/85 Torr.

Повторной перегонкой выделен аналитический образец **4**, т.кип. 71-72°C/85 Torr. Найдено (%): С, 19,86; Н, 1,33; F, 31,46. $\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_5\text{IO}$. Вычислено (%): С, 19,85; Н, 1,33; F, 31,23. КР-спектр (ν , cm^{-1}): 1788 (C=O). ЯМР ^1H δ : 2,53, (с, 2H, CH_2I), 2,98, (с, 2H, CF_2CH_2); ЯМР ^{19}F δ : -1,83, (с, 3F, CF_3), 31,25 (с, 2F, CF_2).

Получение оксолана 5.

Смесь кетоиодида **4** (9 г, 30 ммол), CsF (5 г, 33 ммол) и 25 мл диглима перемешивают при 35-40°C/6 час, фильтруют, фильтрат промывают разб. HCl-к-той, экстрагируют эфиром, экстракт сушат MgSO_4 , упаривают, остаток (3,9 г) содержит исходный кетоиодид **4** и оксолан **5** в соотношении 1:9. Перегонкой остатка выделяют 3,5 г фракции с т.кип. 106-135°C, содержащей ~95% оксолана **5** (ГЖХ, ЯМР ^{19}F), выход 75% в расчете на **4**, вступивший в реакцию.

Повторной перегонкой получают аналитический образец **5**, т.кип. 114-115°C. Найдено (%): С, 30,72; Н, 2,06; F, 58,43. $\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_6\text{O}$. Вычислено (%): С, 30,92; Н, 2,06; F, 58,76. ЯМР ^{19}F δ : 2,45 (дт, 3F, $^3J_{\text{CF}_3-\text{CF}} = 13 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{CF}_3-\text{CF}_2} = 2,9 \text{ Hz}$, CF_3), АВ-квартет с центром 36,35 (2F, $J_{\text{AB}} = 245,3 \text{ Hz}$, CF_2), 44,8 (уш.с, 1F, CF).

Синтез оксиоксолана 6.

Смесь кетоиодида **4** (24,6 г, 81,46 ммоль), 3,8 г (210 ммоль) H_2O и 160 г NMP перемешивают при 150°C/13 час, выливают в 400 мл H_2O , экстрагируют эфиром (4x50 мл), экстракт упаривают, перегонкой остатка выделяют 19 г фракции с т.кип. 60-110°/17Torr.

Повторной перегонкой выделяют 12,5 г (78%) **6**, т.кип. 72-98°C/30 Torr. Найдено (%): С, 30,27; Н, 2,77; F, 48,12. $\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_5\text{O}_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$. Вычислено (%): С, 30,53; Н, 2,80; F, 48,35. ЯМР ^1H δ : 2,25÷2,40 (м, 2H), 3,94÷4,01 (м, 2H). ЯМР ^{19}F δ : 3,93 + 3,94 (д, 3F, $J_{\text{CF}_3-\text{OH}} = 14 \text{ Hz}$, CF_3), АВ-квартет с центром 36,5 (2F, $J_{\text{AB}} = 240,6 \text{ Hz}$, CF_2). Масс-спектр **6** (m/z , отнесение): 193 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 175 $[\text{M}-\text{OH}]^+$; 153 $[\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2]^+$; 148 $[\text{C}_3\text{HF}_5\text{O}]^+$; 135 $[\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_3\text{O}]^+$; 123 $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$; 103 $[\text{C}_4\text{H}_4\text{FO}_2]^+$; 95 $[\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_2\text{O}]^+$; 83 $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2]^+$; 77 $[\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2]^+$ (100%); 75 $[\text{C}_3\text{HF}_2]^+$; 69 $[\text{CF}_3]^+$; 64 $[\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2]^+$; 55 $[\text{C}_3\text{F}]^+$; 51 $[\text{CHF}_2]^+$; 45 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$; 39 $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$.

Получение кетоолефина 7.

Смесь **6** (13,2 г, 70 ммол) и P_2O_5 (9,5 г, 77 ммол) нагревают на пламени горелки, собирая дистиллят в приемник (0°C). Перегонкой дистиллята получают 6,1 г (51%) кетоолефина **7**, т.кип. 48-50°C.

Найдено (%): С, 34,65; Н, 1,67; F, 54,88. $\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_5\text{O}$. Вычислено (%): С, 34,48; Н, 1,72; F, 54,60. КР-спектр (ν , cm^{-1}): 1651,0 (C=C); 1788,6 (C=O). ЯМР ^1H δ : 6,27÷6,55 (м). ЯМР ^{19}F δ : 1,96 (с, 3F, CF_3), 30,38 (с, 2F, CF_2).

Реакция иодпентафторацетона с тетрафторэтиленом.

Смесь **1** (29 г, 106 ммол) и тетрафторэтилена (3,25 л, 130 ммол) нагревали в стальном автоклаве емк. 100 мл при 205°C/11 час. По окончании реакции получили 34,1 г смеси, содержащей по данным ЯМР ^{19}F 10% исходного кетона **1**, 20% 1,2-дииодтетрафторэтана (**9**) и 70% γ -гексафторпропилтрифторметилкетона (**8**) (выход 68% на **1**, вступивший в реакцию). Перегонкой было выделено 30,5 г фракции (98-115°C), содержащей соединения **8:9** = 78:22,

которые не удалось разделить фракционированием. Строение аддукта **8** установлено на основании данных ХМС и ЯМР ^{19}F .

ЯМР ^{19}F δ : -17,8 (с, 2F, CF_2I), 1,5 (с, 3F, CF_3), 36,5 (с, 2F, $\text{C}(\text{O})\text{CF}_2$), 40,5 (с, 2F, CF_2). Масс-спектр **8** (m/z, отнесение): 375 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 355 $[\text{M}-\text{F}]^+$; 277 $[\text{C}_3\text{F}_6\text{I}]^+$; 247 $[\text{M}-\text{I}]^+$ (100%); 239 $[\text{C}_3\text{F}_4\text{I}]^+$; 227 $[\text{C}_2\text{F}_4\text{I}]^+$; 208 $[\text{C}_2\text{F}_3\text{I}]^+$; 181 $[\text{C}_4\text{F}_7]^+$; 177 $[\text{CF}_2\text{I}]^+$; 169 $[\text{C}_3\text{F}_7]^+$; 131 $[\text{C}_3\text{F}_5]^+$; 100 $[\text{C}_2\text{F}_4]^+$; 97 $[\text{C}_2\text{F}_3\text{O}]^+$; 69 $[\text{CF}_3]^+$.

Список литературы

1. A.Yu. Volkonskii, G.G. Bargamov, E.M. Rokhlin, Russ. Chem. Bull., **1989**, 38 (9), 1972-1974.
2. T. Hayashi, M. Matsuo, US Pat. № 4001309, **1977**.
3. S.A. Postovoi, I.M. Vol'pin, E.I. Mysov, Yu.V. Zeifman, L.S. German, Russ. Chem. Bull., **1989**, 38 (5), 1067-1070.

Материал рекомендован к публикации членом редколлегии С.Р. Стерлиным