

- [12] *Hanson R. M., Sharpless K. B.* // *J. Org. Chem.* 1986. Vol. 51. P. 1922—1925.  
[13] *Одинокое В. И., Галева Р. И., Мурадова Н. А., Толстиков Г. А.* // *Нефтехимия.* 1974. Т. 14. № 3. С. 442—445.

Институт химии  
Башкирского научного центра  
Уральского отделения Академии наук СССР  
Уфа

Поступило 16 I 1990\*

УДК 547.413+547.475

© *Журнал органической химии.*  
1991. Т. 27. Вып. 7

## ПОЛИФТОРЗАМЕЩЕННЫЕ АЛКИНЫ И АЛКАДИИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

### II.\* СИНТЕЗ $\omega$ -ГИДРОПОЛИФТОРСОДЕРЖАЩИХ АЛКИНОВ И АЛКАДИИНОВЫХ КИСЛОТ НА ИХ ОСНОВЕ

*О. А. Радченко, Е. В. Прошакова, А. Н. Котлинская, А. Я. Ильченко*

При взаимодействии пропаргилалюминийсесквибромида с 7-моногидроперфторгептаналем и метиловым эфиром 7-моногидроперфторгептановой кислоты в ТГФ образуются 1,3,3,4,10-пентагидроперфтор-1-децин-4-ол и 1,3,3,4,10-пентагидроперфтор-1-децин-4-пропаргил-4-ол. Из спиртов-теломеров и хлористого пропаргила получены 3-(тригидроперфторалкокси)-1-пропины. На основе двух типов алкинов синтезированы соответствующие ртутные соединения, триазолы, диацетиленовые спирты и карбоновые и гидроксамовая кислоты. Последние являются ингибиторами 5- и 15-липоксигеназы.

Многие природные ди- и полииновые метаболиты представляют собой неустойчивые соединения, способные самопроизвольно окисляться кислородом воздуха, подвергаться полимеризации на свету, превращаясь в глубоко окрашенные нерастворимые в органических растворителях вещества [2]. Эти явления часто затрудняют работу по выделению, синтезу и установлению строения как самих природных алкинов, так и их синтетических аналогов, причем полимеризация под действием света характерна не только для терминальных алкинов, но и для соединений, содержащих диинный фрагмент, связанный с разнообразными заместителями. Позднее было показано, что образование окрашенных полимерных продуктов из некоторых дииннов связано с их способностью вступать в реакцию твердофазной топохимической полимеризации [3].

Можно было ожидать, что введение в молекулу атомов фтора повысит устойчивость ее к топохимической полимеризации, а некоторые из полученных фторсодержащих алкинов окажутся полезными в качестве модельных соединений для синтеза феромонов или других соединений с биологически активными свойствами. Данные по изучению фармакологических свойств природных ди- и полииновых соединений [4] способствуют поиску разнообразных, в том числе фторсодержащих, синтетических аналогов природных алкинов.

Ранее нами был описан метод синтеза фторсодержащих алкинов с помощью доступных исходных веществ — фторированных спиртов-теломеров [5] и получаемых из них альдегидов. Настоящая статья посвящена разработке общих методов синтеза фторсодержащих алкинов и алкадиинновых кислот. В основу синтеза положено взаимодействие 7-моногидрододекафторгептанала (I) и метилового эфира 7-моногидрододекафторгептановой кислоты (II) с ацетиленовым металлоорганическим соединением — пропаргилалюминийсесквибромидом (III). Последний выбран в качестве реагента потому, что использование его в отличие от пропаргильных соединений магния, кадмия и цинка не приводит к получению побочных продуктов — алленовых спиртов, количество которых достигает 55 % [6].

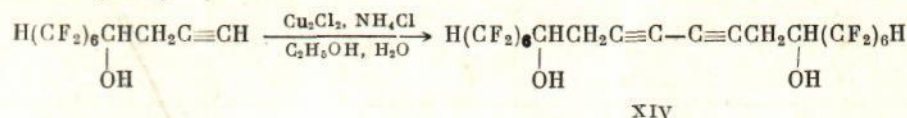
\* Сообщение I см [1].



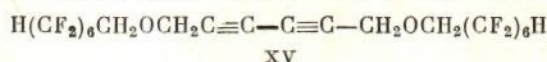


На основании интерпретации химических сдвигов протонов триазольного кольца [12, 13] с учетом того, что сигналы протонов 1,4-изомеров находятся в более слабом поле, чем 1,5-изомера, мы пришли к выводу, что нами получены в основном 1,4-изомеры.

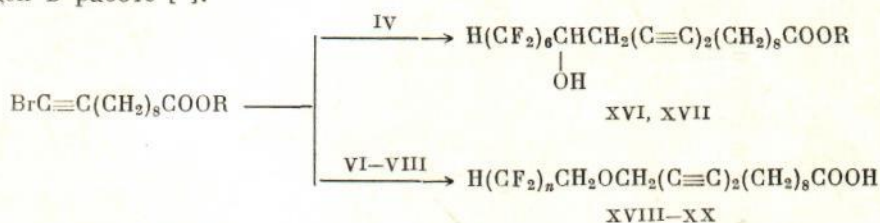
Из ацетиленового спирта (IV) окислительной димеризацией по методу Гляйзера [14] в присутствии хлорида меди синтезирован диацетиленовый гликоль (XIV).



Аналогично из эфира (VI) получен биспропаргиловый эфир (XV).



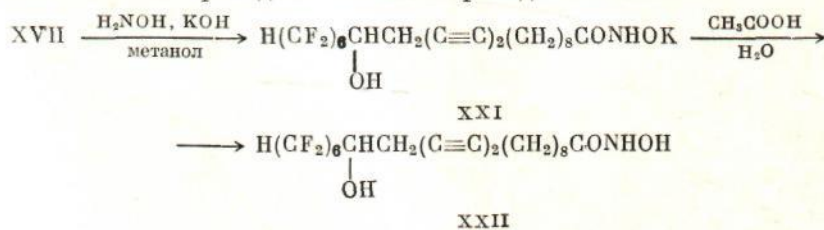
Полифторсодержащие диеновые кислоты получены нами по реакции Кадио—Ходкевича. Мы исходили из алкинов (IV, VI—VIII) и доступной 11-бром-10-ундециновой кислоты. Синтез соединений (XVI и XVII) приведен в работе [1].



R = H (XVI), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (XVII); n = 6 (XVIII), 8 (XIX), 10 (XX).

Полученные диеновые кислоты (XVI, XVIII—XX) — бесцветные кристаллические вещества, растворимые в большинстве органических растворителей — под влиянием света постепенно приобретают розовую окраску, по-видимому, в результате твердофазной топохимической полимеризации. Интересно отметить, что фторсодержащая кислота (XX) более устойчива к действию света, чем незамещенная пентакоза-10,12-диеновая кислота с тем же числом атомов углерода, которая в аналогичных условиях дает полимерные продукты темно-синего цвета.

Ранее нами были получены первые представители диацетиленовых гидроксамовых кислот [15]. По аналогичной методике из этилового эфира (XVII) получена калиевая соль кислоты (XXI), сама кислота (XXII) в чистом виде была выделена при обработке ее соли разбавленной уксусной кислотой. Синтез проводили по нижеприведенной схеме.



Гидроксамовая кислота (XXII) дает характерную реакцию на гидроксамовую группу при действии водного раствора хлорида железа, устойчива при хранении, однако на свету постепенно приобретает окраску подобно диеновым кислотам (XVI, XVIII—XX).

Исследования биологических свойств показали, что кислоты (XVI) и (XXII) обладают выраженной антилипоксигиной активностью в опытах *in vitro* [16]. Замена карбоксильной группы на гидроксамовую увеличивает эффективность ингибирования (5- и 15-) липоксигиназ.



Выходы, спектральные характеристики и данные элементного анализа полученных соединений

№ соединения	Выход, %	Т. пл. или т. кр., °С (р, мм рт. ст.)	Спектр ПМР	Растворитель, стандарт	ИК спектр	Найдено %		Вычислено %	
						С	Н	С	Н
IV	74	37 (текст)	2.08 т (1H, C/H, <sup>4</sup> J <sub>H,H</sub> 2.6 Гц), 2.595, 2.653 д, д [AB-система, 2H, C <sup>2</sup> H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> , <sup>2</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 6.8 Гц], 4.27 д, м (1H, C <sup>3</sup> H, <sup>3</sup> J(H, F <sub>A</sub> ) 17.5 Гц), 5.98 т, т (1H, CH <sup>10</sup> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 5 Гц) 2.432, 2.539 д, д [AB-система, 2H, C <sup>3</sup> H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> , <sup>2</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 18 Гц], 2.835 (1H, C <sup>1</sup> H, <sup>4</sup> J <sub>H,H</sub> 2.6 Гц), 4.22 д, м [1H, C <sup>4</sup> H, <sup>3</sup> J(H, F <sub>A</sub> ) 20 Гц], 6.554 д (1H, OH, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.4 Гц), 7.067 т, т (1H, C <sup>10</sup> H, <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 50.4 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц) 2.11 т (2H, HC=C, <sup>4</sup> J <sub>H,H</sub> 2.5 Гц), 2.85 м (4H, CH <sub>2</sub> ), 2.92 с (1H, OH), 5.97 т, т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 51 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5 Гц) 2.46 т (1H, C <sup>1</sup> H, <sup>4</sup> J <sub>H,H</sub> 2.4 Гц), 3.98 т, т (2H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 13.8 Гц, <sup>4</sup> J <sub>H,F</sub> 1.4 Гц), 4.24 д (2H, CH <sub>2</sub> C≡ <sup>4</sup> J <sub>H,H</sub> 2.4 Гц), 5.97 т, т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.1 Гц) 2.46 т (1H, C <sup>1</sup> H, <sup>4</sup> J <sub>H,H</sub> 2.4 Гц), 3.98 т (2H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 13.8 Гц), 4.24 д (2H, CH <sub>2</sub> C≡, <sup>4</sup> J <sub>H,H</sub> 2.4 Гц), 5.97 т, т (1H, CF <sub>2</sub> H, <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 51.9 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.1 Гц) 2.46 т (1H, C <sup>1</sup> H, <sup>4</sup> J <sub>H,H</sub> 2.2 Гц), 3.98 т (2H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 13.8 Гц), 4.24 д (2H, CH <sub>2</sub> C≡, <sup>4</sup> J <sub>H,H</sub> 2.4 Гц), 5.97 т, т	CDCl <sub>3</sub> , ГМДС  DMCO-d <sub>6</sub>  CDCl <sub>3</sub> , ГМДС  CDCl <sub>3</sub> , ГМДС  CDCl <sub>3</sub> , ГМДС  CDCl <sub>3</sub> , ГМДС	1140, 1470 (CF), 2860, 2920 (CH), 3310 (C≡CH), 3460 (OH)    1140, 1180 (CF), 2960 (CH), 3310 (C≡CH), 3540 (OH)  1142, 1202 (CF), 2128 (C≡C), 2840-2880 (CH), 3316 (C≡CH)  1140, 1205 (CF), 2130 (C≡C), 2860, 2940 (CH), 3300 (C≡C)  1140, 1205 (CF), 2128 (C≡C), 2960 (CH), 3316 (C≡C)	32.16	1.60	32.46	1.64
V	76	65-67 (0.06)				38.30	2.01	38.25	1.97
VI	81	40-42 (0.4)				32.43	1.51	32.45	1.63
VII	74.8	68-70 (0.1)				30.19	1.29	30.65	1.28
VIII	72.4	55				28.40	0.97	29.49	1.06

Продолжение

№ соедине-ния	Выход, %	Т. пл. или т. кип., °С (р. мех. рт. ст.)	Спектр ПМР	Растворитель, стандарт	ИК спектр	Найдено %		Вычислено %	
						С	Н	С	Н
IX	82	81	4.12 т (4H, CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.7 Гц), 4.3 с (4H, CH <sub>2</sub> C≡C), 7.13 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 49.5 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц) 4.12 т (4H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.7 Гц), 4.29 с (4H, CH <sub>2</sub> C≡C) 7.13 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 49.5 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц) 4.082 т (4H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.2 Гц), 4.29 с (4H, CH <sub>2</sub> C≡C), 6.66 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 51.0 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.6 Гц) 2.91—3.02 л. л [AB-система, <sup>2</sup> J (H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 14 Гц], 2.97, 3.09 [AB-система, <sup>2</sup> J (H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 14 Гц] (2H, CH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 4.46 л. м (1H, CF <sub>2</sub> H, <sup>3</sup> J (H, F <sub>A</sub> ) 20 Гц], 6.44 л (1H, OH, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.43 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 50 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц), 7.45 т (1H, H <sup>δ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.55 т (2H, H <sup>β</sup> Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.85 л (2H, H <sup>γ</sup> Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 8.64 с (1H, HCN) 4.24 т (2H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.7 Гц), 4.77 с (2H, CH <sub>2</sub> CN), 7.12 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 50 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц), 7.48 т (1H, H <sup>δ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.56 т (2H, H <sup>β</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.86 л (2H, H <sup>γ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 8.64 с (1H, HCN) 2.51 л (2H, OH, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7 Гц), 2.79 м (4H, CH <sub>2</sub> ), 4.29 л. м [2H, CF <sub>2</sub> CH, <sup>3</sup> J (H, F <sub>A</sub> ) 17 Гц], 5.88 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 51 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц)	DMCO-d <sub>6</sub>	1140, 1196 (CF), 2830, 2940 (CH)	25.45	4.05	25.59	4.07
X	81	105	4.12 т (4H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.7 Гц), 4.29 с (4H, CH <sub>2</sub> C≡C) 7.13 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 49.5 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц) 4.12 т (4H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.7 Гц), 4.29 с (4H, CH <sub>2</sub> C≡C) 7.13 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 49.5 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц) 4.082 т (4H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.2 Гц), 4.29 с (4H, CH <sub>2</sub> C≡C), 6.66 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 51.0 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.6 Гц) 2.91—3.02 л. л [AB-система, <sup>2</sup> J (H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 14 Гц], 2.97, 3.09 [AB-система, <sup>2</sup> J (H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 14 Гц] (2H, CH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 4.46 л. м (1H, CF <sub>2</sub> H, <sup>3</sup> J (H, F <sub>A</sub> ) 20 Гц], 6.44 л (1H, OH, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.43 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 50 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц), 7.45 т (1H, H <sup>δ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.55 т (2H, H <sup>β</sup> Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.85 л (2H, H <sup>γ</sup> Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 8.64 с (1H, HCN) 4.24 т (2H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.7 Гц), 4.77 с (2H, CH <sub>2</sub> CN), 7.12 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 50 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц), 7.48 т (1H, H <sup>δ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.56 т (2H, H <sup>β</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.86 л (2H, H <sup>γ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 8.64 с (1H, HCN) 2.51 л (2H, OH, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7 Гц), 2.79 м (4H, CH <sub>2</sub> ), 4.29 л. м [2H, CF <sub>2</sub> CH, <sup>3</sup> J (H, F <sub>A</sub> ) 17 Гц], 5.88 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 51 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц)	DMCO-d <sub>6</sub>	1144, 1186 (CF), 2830, 2940 (CH)	25.03	0.79	25.31	0.89
XI	75	102	4.12 т (4H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.7 Гц), 4.29 с (4H, CH <sub>2</sub> C≡C) 7.13 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 49.5 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц) 4.12 т (4H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.7 Гц), 4.29 с (4H, CH <sub>2</sub> C≡C) 7.13 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 49.5 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц) 4.082 т (4H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.2 Гц), 4.29 с (4H, CH <sub>2</sub> C≡C), 6.66 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 51.0 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.6 Гц) 2.91—3.02 л. л [AB-система, <sup>2</sup> J (H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 14 Гц], 2.97, 3.09 [AB-система, <sup>2</sup> J (H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 14 Гц] (2H, CH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 4.46 л. м (1H, CF <sub>2</sub> H, <sup>3</sup> J (H, F <sub>A</sub> ) 20 Гц], 6.44 л (1H, OH, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.43 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 50 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц), 7.45 т (1H, H <sup>δ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.55 т (2H, H <sup>β</sup> Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.85 л (2H, H <sup>γ</sup> Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 8.64 с (1H, HCN) 4.24 т (2H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.7 Гц), 4.77 с (2H, CH <sub>2</sub> CN), 7.12 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 50 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц), 7.48 т (1H, H <sup>δ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.56 т (2H, H <sup>β</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.86 л (2H, H <sup>γ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 8.64 с (1H, HCN) 2.51 л (2H, OH, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7 Гц), 2.79 м (4H, CH <sub>2</sub> ), 4.29 л. м [2H, CF <sub>2</sub> CH, <sup>3</sup> J (H, F <sub>A</sub> ) 17 Гц], 5.88 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 51 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц)	DMCO-d <sub>6</sub>	1155, 1170 (CF), 2860, 2950 (CH)	24.78	0.84	25.12	0.75
XII	68	144	2.91—3.02 л. л [AB-система, <sup>2</sup> J (H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 14 Гц], 2.97, 3.09 [AB-система, <sup>2</sup> J (H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 14 Гц] (2H, CH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 4.46 л. м (1H, CF <sub>2</sub> H, <sup>3</sup> J (H, F <sub>A</sub> ) 20 Гц], 6.44 л (1H, OH, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.43 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 50 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц), 7.45 т (1H, H <sup>δ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.55 т (2H, H <sup>β</sup> Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.85 л (2H, H <sup>γ</sup> Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 8.64 с (1H, HCN) 4.24 т (2H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.7 Гц), 4.77 с (2H, CH <sub>2</sub> CN), 7.12 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 50 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц), 7.48 т (1H, H <sup>δ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.56 т (2H, H <sup>β</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.86 л (2H, H <sup>γ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 8.64 с (1H, HCN) 2.51 л (2H, OH, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7 Гц), 2.79 м (4H, CH <sub>2</sub> ), 4.29 л. м [2H, CF <sub>2</sub> CH, <sup>3</sup> J (H, F <sub>A</sub> ) 17 Гц], 5.88 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 51 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц)	DMCO-d <sub>6</sub>	1142, 1188 (CF), 1472—1600, 3108—3164 (триазольное кольцо), 3230 (OH)	39.43	2.38	39.29	2.27
XIII	53	54	4.12 т (4H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.7 Гц), 4.29 с (4H, CH <sub>2</sub> C≡C) 7.13 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 49.5 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц) 4.12 т (4H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.7 Гц), 4.29 с (4H, CH <sub>2</sub> C≡C) 7.13 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 49.5 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц) 4.082 т (4H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.2 Гц), 4.29 с (4H, CH <sub>2</sub> C≡C), 6.66 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 51.0 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.6 Гц) 2.91—3.02 л. л [AB-система, <sup>2</sup> J (H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 14 Гц], 2.97, 3.09 [AB-система, <sup>2</sup> J (H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 14 Гц] (2H, CH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 4.46 л. м (1H, CF <sub>2</sub> H, <sup>3</sup> J (H, F <sub>A</sub> ) 20 Гц], 6.44 л (1H, OH, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.43 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 50 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц), 7.45 т (1H, H <sup>δ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.55 т (2H, H <sup>β</sup> Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.85 л (2H, H <sup>γ</sup> Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 8.64 с (1H, HCN) 4.24 т (2H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.7 Гц), 4.77 с (2H, CH <sub>2</sub> CN), 7.12 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 50 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц), 7.48 т (1H, H <sup>δ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.56 т (2H, H <sup>β</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.86 л (2H, H <sup>γ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 8.64 с (1H, HCN) 2.51 л (2H, OH, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7 Гц), 2.79 м (4H, CH <sub>2</sub> ), 4.29 л. м [2H, CF <sub>2</sub> CH, <sup>3</sup> J (H, F <sub>A</sub> ) 17 Гц], 5.88 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 51 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц)	DMCO-d <sub>6</sub>	1132, 1190 (CF), 1468—1600, 3108—3144 (триазольное кольцо)	39.12	2.13	39.29	2.27
XIV	81	75	2.91—3.02 л. л [AB-система, <sup>2</sup> J (H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 14 Гц], 2.97, 3.09 [AB-система, <sup>2</sup> J (H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 14 Гц] (2H, CH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 4.46 л. м (1H, CF <sub>2</sub> H, <sup>3</sup> J (H, F <sub>A</sub> ) 20 Гц], 6.44 л (1H, OH, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.43 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 50 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц), 7.45 т (1H, H <sup>δ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.55 т (2H, H <sup>β</sup> Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.85 л (2H, H <sup>γ</sup> Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 8.64 с (1H, HCN) 4.24 т (2H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 14.7 Гц), 4.77 с (2H, CH <sub>2</sub> CN), 7.12 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 50 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц), 7.48 т (1H, H <sup>δ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.56 т (2H, H <sup>β</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 7.86 л (2H, H <sup>γ</sup> , Ph, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.5 Гц), 8.64 с (1H, HCN) 2.51 л (2H, OH, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7 Гц), 2.79 м (4H, CH <sub>2</sub> ), 4.29 л. м [2H, CF <sub>2</sub> CH, <sup>3</sup> J (H, F <sub>A</sub> ) 17 Гц], 5.88 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 51 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц)	CDCl <sub>3</sub> , ГМДС	1140, 1180 (CF), 3460 (OH)	32.53	1.36	32.53	1.36



Продолжение

№ соединения	Выход, %	Т. пл. или т. кип., °С (р., мм рт. ст.)	Спектр ПМР	Растворитель, стандарт	ИК спектр	Найдено %		Вычислено %	
						С	Н	С	Н
XV	38	156 (0.2)	2.630, 2.730 [AB-система, $^3J$ ( $H_A, H_B$ ) 18 Гц], 2.588, 2.740 [AB-система, $^3J$ ( $H_A, H_B$ ) 18 Гц] (4H, CH $H_B$ ), 4.30 д. м [2H, CF <sub>2</sub> CH, $^3J$ (H, F <sub>A</sub> ) 20 Гц], 6.663 (2H, OH, $^3J_{H, H}$ 7.6 Гц), 7.441 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , $^2J_{H, F}$ 50 Гц, $^3J_{H, F}$ 5.5 Гц) 3.97 т (4H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , $^3J_{H, F}$ 13.6 Гц), 4.33 с (4H, CH <sub>2</sub> C≡), 5.97 т. т (2H, HCF <sub>2</sub> , $^2J_{H, F}$ 51.8 Гц, $^3J_{H, F}$ 5.2 Гц) 1.34 м (8H, C <sup>1-7</sup> H <sub>2</sub> ), 1.49 м (2H, C <sup>8</sup> H <sub>2</sub> ), 1.56 м (2H, C <sup>9</sup> H <sub>2</sub> ), 2.46 м (2H, C <sup>9</sup> H <sub>2</sub> ), 2.28 м (2H, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 2.76 м (2H, C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> ), 3.31 с (1H, OH), 4.48 д. м [1H, C <sup>10</sup> H, $^3J$ (HF <sub>A</sub> ) 20 Гц], 6.82 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , $^2J_{H, F}$ 50 Гц, $^3J_{H, F}$ 5.5 Гц), 9.20 с (1H, COOH) 1.13 т (3H, CH <sub>3</sub> , $^3J_{H, H}$ 7 Гц), 1.23 м (8H, C <sup>1-7</sup> H <sub>2</sub> ), 1.49 м (2H, C <sup>8</sup> H <sub>2</sub> ), 1.59 м (2H, C <sup>9</sup> H <sub>2</sub> ), 2.21 м (4H, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>9</sup> H <sub>2</sub> ), 2.64 м (2H, C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> ), 4.00 к (2H, OCH <sub>3</sub> ), 4.25 д. м [1H, C <sup>10</sup> H, $^3J$ (HF <sub>A</sub> ) 20 Гц], 6.62 д (1H, OH, $^3J_{H, H}$ 7.5 Гц), 7.01 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , $^2J_{H, F}$ 49.5 Гц, $^3J_{H, F}$ 5.5 Гц) 1.23 с (8H, C <sup>1-7</sup> H <sub>2</sub> ), 1.42 м (4H, C <sup>8</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>9</sup> H <sub>2</sub> ), 2.13 т (2H, C <sup>9</sup> H <sub>2</sub> , $^3J_{H, H}$ 7 Гц), 2.29 т (2H, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , $^3J_{H, H}$ 6.6 Гц), 4.13 т (2H,	DMCO-d <sub>6</sub>	1140, 1195 (CF), 2252 (C≡C), 2840, 2930 (CH)	32.96	1.37	32.53	1.36
XVI	87	67-68 (рексан)	1.34 м (8H, C <sup>1-7</sup> H <sub>2</sub> ), 1.49 м (2H, C <sup>8</sup> H <sub>2</sub> ), 1.56 м (2H, C <sup>9</sup> H <sub>2</sub> ), 2.46 м (2H, C <sup>9</sup> H <sub>2</sub> ), 2.28 м (2H, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 2.76 м (2H, C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> ), 3.31 с (1H, OH), 4.48 д. м [1H, C <sup>10</sup> H, $^3J$ (HF <sub>A</sub> ) 20 Гц], 6.82 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , $^2J_{H, F}$ 50 Гц, $^3J_{H, F}$ 5.5 Гц), 9.20 с (1H, COOH)	DMCO-d <sub>6</sub>	1140, 1180 (CF), 1696 (C=O), 2860, 2936 (CH), 2800-3200 (COOH), 3500 (OH)	45.90	4.10	45.80	4.03
XVII	44	0 (рексан)	1.13 т (3H, CH <sub>3</sub> , $^3J_{H, H}$ 7 Гц), 1.23 м (8H, C <sup>1-7</sup> H <sub>2</sub> ), 1.49 м (2H, C <sup>8</sup> H <sub>2</sub> ), 1.59 м (2H, C <sup>9</sup> H <sub>2</sub> ), 2.21 м (4H, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>9</sup> H <sub>2</sub> ), 2.64 м (2H, C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> ), 4.00 к (2H, OCH <sub>3</sub> ), 4.25 д. м [1H, C <sup>10</sup> H, $^3J$ (HF <sub>A</sub> ) 20 Гц], 6.62 д (1H, OH, $^3J_{H, H}$ 7.5 Гц), 7.01 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , $^2J_{H, F}$ 49.5 Гц, $^3J_{H, F}$ 5.5 Гц) 1.23 с (8H, C <sup>1-7</sup> H <sub>2</sub> ), 1.42 м (4H, C <sup>8</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>9</sup> H <sub>2</sub> ), 2.13 т (2H, C <sup>9</sup> H <sub>2</sub> , $^3J_{H, H}$ 7 Гц), 2.29 т (2H, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , $^3J_{H, H}$ 6.6 Гц), 4.13 т (2H,	DMCO-d <sub>6</sub>	1140, 1180-1240 (CF), 1700 (C=O), 2860, 2930 (CH), 3430 (OH)	47.50	4.53	47.76	4.53
XVIII	61.6	46-47	1.23 с (8H, C <sup>1-7</sup> H <sub>2</sub> ), 1.42 м (4H, C <sup>8</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>9</sup> H <sub>2</sub> ), 2.13 т (2H, C <sup>9</sup> H <sub>2</sub> , $^3J_{H, H}$ 7 Гц), 2.29 т (2H, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , $^3J_{H, H}$ 6.6 Гц), 4.13 т (2H,	DMCO-d <sub>6</sub>	1140, 1206 (CF), 1710 (C=O), 2260 (C≡C), 2860, 2936 (CH),	44.95	3.93	45.83	4.03

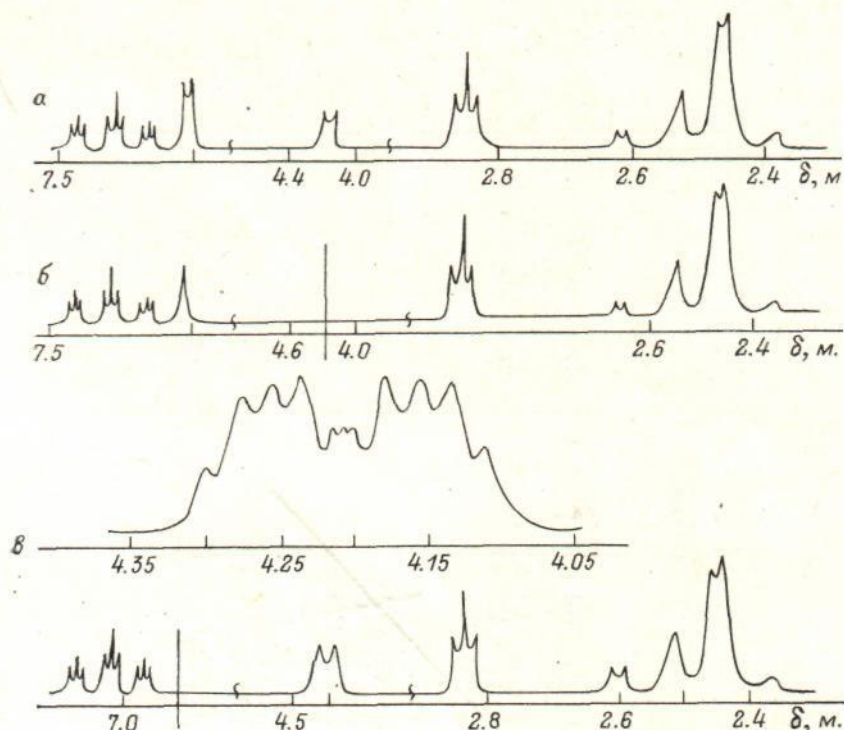
Продолжение

№ соединения	Выход, %	Т. пл. или т. кип., °С (р, мм рт. ст.)	Спектр ПМР	Растворитель, стандарт	ИК спектр	Найдено %		Вычислено %	
						С	Н	С	Н
XIX	50.6	58	1.27 м (8H, C <sup>4-7</sup> H <sub>2</sub> ), 1.47 м (2H, C <sup>8</sup> H <sub>2</sub> ), 1.56 м (2H, C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ), 2.23 т (2H, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7 Гц), 2.29 т (2H, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> 7.2 Гц), 3.97 т (2H, CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 13.8 Гц), 4.30 с (2H, C <sup>1</sup> H), 5.99 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 52 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 4.8 Гц)	CDCl <sub>3</sub> , ГДМС	1140, 1104 (CF), 1710 (C=O), 2260 (C≡C), 2860, 2936 (CH), 2750—3200 (COOH)	43.29	3.42	42.47	3.41
XX	24.7	74	1.27 (8H, C <sup>4-7</sup> H <sub>2</sub> ), 1.47 м (2H, C <sup>8</sup> H <sub>2</sub> ), 1.56 (2H, C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ), 2.25 м (4H, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>9</sup> H <sub>2</sub> ), 3.4 т (2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 13.6 Гц), 4.30 с (2H, C <sup>1</sup> H), 5.99 т. т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 5.2 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.1 Гц)	CDCl <sub>3</sub>	1140, 1204 (CF)	39.9	2.86	40.01	2.96
XXII	48	97	1.20 м (8H, C <sup>4-7</sup> H <sub>2</sub> ), 1.42 м (4H, C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>8</sup> H <sub>2</sub> ), 2.23 м (4H, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> , C <sup>9</sup> H <sub>2</sub> ), 2.66 м (2H, C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ), 4.25 т. м (1H, C <sup>6</sup> H, <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 18 Гц), 6.54 с (1H, OH), 7.04 т. т (1H, C <sup>2</sup> H, <sup>2</sup> J <sub>H,F</sub> 50 Гц, <sup>3</sup> J <sub>H,F</sub> 5.5 Гц), 8.50 с (1H, NH), 10.18 с (1H, NOH)	DMCO-d <sub>6</sub>	1140, 1190 (CF), 1640 (C=O), 2850, 2930 (CH), 3240 (NH)	44.70	4.08	44.61	4.10



Состав синтезированных соединений подтвержден данными элементарного анализа, строение — данными ИК, ПМР спектроскопии (см. таб. В ИК спектрах алкинов (IV—VIII) в области  $3300-3316\text{ см}^{-1}$  наблюдается интенсивное поглощение валентных колебаний атомов водорода, присоединенных к терминальной тройной связи. Валентные колебания триазольных соединений (VI—VIII) проявляются в виде слабых сигналов в области  $2128-2130\text{ см}^{-1}$ . Для всех полученных соединений характерны интенсивные полосы поглощения, относящиеся к колебаниям групп ( $1140-1204\text{ см}^{-1}$ ).

У триазолов (XII, XIII) отсутствуют полосы поглощения связи в области  $2100-2260\text{ см}^{-1}$ . Имеются полосы поглощения, характерные



Спектр ПМР 1,3,3,4,10-пентагидрододекафтор-1-децин-4-ола (IV) в ДМСО- $d_6$  (давлением спин-спинового взаимодействия с метиленовой (б) и гидроксильными (в) группами (а), г).

триазольного кольца ( $1468-1600\text{ см}^{-1}$  и  $3108-3164\text{ см}^{-1}$ ). В работе изучалось различие в строении 1,4- и 1,5-изомерных триазолов методами ИК спектроскопии. Авторы считают, что в области  $900-1100\text{ см}^{-1}$  изомерах наблюдаются 3 и 4 полосы поглощения, тогда как для 1,4-изомеров характерны одна или две полосы. По-видимому, косвенным подтверждением образования преимущественно 1,4-изомеров соединений (XII, XIII), может служить наличие четырех полос поглощения в области  $904-1066\text{ см}^{-1}$ .

Спектры ПМР всех соединений характеризуются триплетом при  $5.97-7.13$  м. д., соответствующим протону на фторированном атоме. Соединения с терминальной ацетиленовой связью имеют триплет около  $2.08-2.84$  м. д., относящийся к протону у концевых атомов углерода, проявляющему спин-спиновое взаимодействие с метиленовой группой ацетиленовой связи. Соединения (IV, XII, XIV) с гидроксильной группой содержат хиральный центр, поэтому протоны соседней метиленовой группы проявляют диастереотопоность в виде АВ-системы около  $2.4-3.0$  м. д. На рисунке приведен спектр ПМР соединения (IV) в ДМСО (а), а тот же спектр с подавлением спин-спинового взаимодействия с метиленовой группой (б).



группой (б) и с гидроксильной группой (в). Сопоставление этих спектров показывает, что протон гидроксильной группы проявляется в виде дублета при 6.55 м. д., который при подавлении его спин-спинового взаимодействия с протоном соседней метиленовой группы превращается в синглет. Отнесение всех остальных сигналов спектра ПМР приведено в таблице. Аналогичный спектр ПМР наблюдается для соединения (XII).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на спектрофотометре UR-20 и Specord M-80. Спектры ПМР записаны на приборе Bruker WP-200 с рабочей частотой 200—132 мГц и Varian VXR-300 с рабочей частотой 200 мГц в виде растворов в  $\text{CDCl}_3$  с ГМДС в качестве внутреннего стандарта или в растворе  $\text{DMCO } d_6$ . ТСХ проводили на пластинках Silufol-254 в системе гексан—ТГФ, 3 : 1.

1,3,3,10 - Т е т р а г и д р о д о д е к а ф т о р - 1 - д е ц и н - 4 - п р о п а р г и л - 4 - о л (V). Пропаргилалюминийсесквибромид (III) получали из 2 г алюминиевой стружки и 13.5 г 3-бромпропина в 60 мл безводного тетрагидрофурана в присутствии каталитических количеств сулемы по методу [1]. Полученную смесь охлаждали до  $-10^\circ\text{C}$  и прибавляли по каплям при перемешивании 13.38 г метилового эфира (II), оставляли на ночь. Смесь кипятили 12 ч, охлаждали до  $0^\circ\text{C}$ , разлагали насыщенным раствором хлористого аммония, подкисляли 2н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния. Растворитель отгоняли, остаток перегоняли в вакууме, получали 11.5 г, продукт быстро темнеет на свету.

3 - (1,1,7 - Т р и г и д р о п е р ф т о р г е п т о к с и) - 1 - п р о п и н (VI). К суспензии 55.7 г бензилтриметиламмонийхлорида в 250 мл бензола и 120 мл 40%-ного гидроксида калия прибавляли 99.6 г тригидроперфторгептанола, образовавшуюся кашицеобразную смесь охлаждали до  $0-5^\circ\text{C}$ , затем при интенсивном перемешивании прибавляли по каплям 29.8 г хлористого пропаргила в 75 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали 4 ч при  $20^\circ\text{C}$  и 4 ч при  $60^\circ\text{C}$ , вылили на лед, подкислили 6н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 3—4. Органический слой экстрагировали эфиром, промывали водой, сушили  $\text{MgSO}_4$  и фракционировали в вакууме, получили 89 г,  $n_D^{20}$  1.3372.

3 - (1,1,9 - Т р и г и д р о п е р ф т о р н о н о к с и) - 1 - п р о п и н (VII). Получен аналогично. К смеси 8.45 г бензилтриметиламмонийхлорида в 80 мл бензола и 25 мл 40%-ного гидроксида калия и 21.6 г тригидроперфторнонола прибавляли по каплям 5.5 г хлористого пропаргила, нагревали 12 ч при  $80^\circ\text{C}$ . Получили 17.6 г,  $n_D^{20}$  1.3351 (по данным ГЖХ, первая фракция содержит от 8 до 10 % исходного спирта-теломера).

3 - (1,1,11 - Т р и г и д р о п е р ф т о р у н д е к а о к с и) - 1 - п р о п и н (VIII). Синтезировали аналогично соединению (VII) из 20 г тригидроперфторундеканола и 5 г хлористого пропаргила, реакционную смесь нагревали 10—12 ч при  $80^\circ\text{C}$ . Получили 15.5 г.

Д и - 3 - (1,1,7 - т р и г и д р о п е р ф т о р г е п т о к с и) - 1 - п р о п и н р т у т ь (IX). 14.6 г бромной ртути и 26.9 г иодистого калия растворили при  $40^\circ\text{C}$  в 30 мл воды, охладили до комнатной температуры и прибавили 29 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. К полученному раствору при интенсивном перемешивании прибавляли по каплям раствор алкина (VI) в 300 мл спирта, выдерживали 2 ч, разбавляли водой. Выпавший объемный осадок ртутного производного отфильтровывали, тщательно промывали водой, сушили. Получили 15.6 г бесцветных кристаллов соли (IX).

Д и - 3 - (1,1,9 - т р и г и д р о п е р ф т о р н о н о к с и) - 1 - п р о п и н р т у т ь (X). Синтезировали при действии щелочного раствора  $\text{K}_2\text{HgI}_4$  на 8.3 г алкина (VII). Получили 8.2 г.

Д и - 3 - (1,1,11 - т р и г и д р о п е р ф т о р у н д е к а о к с и) - 1 - п р о п и н р т у т ь (XI). Получали аналогично из 2 г алкина (VIII). Выход 1.76 г.



1 - Фенил - 4 - (1,1,2,8 - тетрагидро - 2 - гидроксидекафтороктан) - 1,2,3 - триазол (XII). Смесь 3 г (IV) и 0.32 г свежеперегнанного фенилазида в 7 мл безводного т нагревали с обратным холодильником в течение 14 ч. Выпавший отфильтровывали, перекристаллизовывали из толуола, получили

1 - Фенил - 4 - (1,1,7 - тригидрододекафтормето 1,2,3 - триазол (XIII). Получили аналогично из 1 г алкина 0.32 г фенилазида нагреванием в толуоле 14 ч, очищали перекристалцией из гексана. Получили 0.7 г.

1,7,8,8,13,13,14,20 - Октагидротетракозафтор - эйкозидин - 7,14 - диол (XIV). К раствору  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  и 8 г стога аммония в 30 мл воды добавили 3 г алкина (IV) в 30 мл с Смесь встряхивали в атмосфере кислорода 3—4 ч, до тех пор пока желтый осадок медной соли не стал зеленовато-голубым. Продукт экстрагировали эфиром, сушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель отгоняли, остаток кристаллизовывали из гексана. Получили 2.4 г.

1,6 - (Ди - 1,7,7 - тригидроперфторгептоксид) гексадин (XV). Получили аналогично диолу (XIV) из 5 г (VI), 5 г  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  и 12 г хлористого аммония в водном спирте. Продукт очищали перегонкой в вакууме. Получили 1.9 г соединения (XV) и 2. ходного алкина (VI).

14 - (1,1,7 - Тригидроперфторгептоксид) тетра кан - 10,12 - диинвая кислота (XVIII). К раствору 6 г (VI) в 30 мл метанола добавили раствор 0.08 г свежеприготовл хлорида меди и 0.2 г солянокислого гидроксилamina в 5 мл 25%-но створа метиламина. Реакционная смесь желтеет. Затем при перемеш прибавили по каплям раствор бромундециновой кислоты в 25 мл мет Перемешивали 3—4 ч, периодическое изменение окраски раствора до зеленого убирали добавками солянокислого гидроксилamina (в изменения pH раствора до 7—8, дополнительно прибавляли 1—2 мл ного раствора метиламина). По окончании реакции реакционную вылили на лед, подкислили 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выпавшее маслообразное ве экстрагировали эфиром, сушили  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель отгоняли в ва остаток кристаллизовали из гексана (дважды). Получили 5.5 г, в продуктом реакции является докоза-10,12-диинвая кислота, т. пл. (из спирта).

14 - (1,1,7 - Тригидроперфтордекаокси) тетра кан - 10,12 - диинвая кислота (XIX). Получали анало кислоте (XVIII) из 3 г алкина (VII) и 1.67 г бромундециновой кислоты таноле в присутствии бутиламина. Выход 2.1 г.

14 - (1,1,11 - Тригидроперфторундекаокси) те декан - 10,12 - диинвая кислота (XX). Синтезировал логично кислоте (XVIII) из 2 г алкина (VIII) и 0.916 г бромундеци кислоты. Выход 0.65 г.

15 - (6 - Гидроперфторгексил) - 15 - окси - 10,12 - тадекадингидроксамовая кислота (XXII). Р: 0.5 г гидроксилamina и 0.7 г гидроксида калия в 15 мл метанола доба к этиловому эфиру (XVIII). Смесь выдерживали при 20 °С 48 ч, выпс калиевую соль (XXI) отфильтровывали. Калиевую соль растворяли бавленной уксусной кислоте и оставляли для кристаллизации. Кр (XXII) образуется в виде бесцветных кристаллов, чувствительных к

#### Список литературы

- [1] Радченко О. А., Прошакова Е. В., Котлинская А. Н., Ильченко А. Я. // 1989. Т. 25. Вып. 7. С. 1580—1581.
- [2] Шостаковский М. Ф., Богданова А. В. Химия диацетиленов. М.: Наука 524 с.
- [3] Мисин В. М., Черкашин М. М. // Усп. хим. 1985. Т. 54. Вып. 6. С. 957.
- [4] Welch J. T. // Tetrahedron. 1987. Vol. 43. N 14. P. 3123—3197.



- [5] *Бролевич А. А.* // Химия алифатических фторсодержащих спиртов. Итоги науки и техники. Органическая химия. М., 1985. Т. 6. С. 3—148.
- [6] *Moreau J., Gaudemar M.* // Bull. Soc. chim. 1970. N 6. P. 2175—2180.
- [7] *Grakauskas V.* // J. Org. Chem. 1973. Vol. 38. N 17. P. 2999—3004.
- [8] *Jacobson R. A., Carothers W. H.* // J. Am. Chem. Soc. 1933. Vol. 55. N 11. P. 4665—4667.
- [9] *Finley K. T.* Triazoles: 1, 2, 3. The Chemistry of Heterocyclic Compounds. John Wiley and Sons, 1980. Vol. 39. P. 349.
- [10] *Kadaba P. K., Stanovnik B., Tisler M.* // Adv. Heterocyclic Chem. 1984. Vol. 37. P. 217—349.
- [11] *Степанова Н. П., Орлова Н. А., Галишев В. А., Турбанова Е. С., Петров А. А.* // ЖОрХ. 1985. Т. 21. Вып. 5. С. 979—983.
- [12] *Степанова Н. П., Галишев В. А., Турбанова Е. С., Малеев А. В., Потехин К. А., Куркутова Е. Н., Стручков Ю. Т., Петров А. А.* // ЖОрХ. 1989. Т. 25. Вып. 8. С. 1613—1618.
- [13] *Цыпин Г. И., Тимофеева Т. Н., Мельников В. В., Гидаспов Б. В.* // ЖОрХ. 1975. Т. 11. Вып. 7. С. 1395—1400.
- [14] *Этлингтон Г., Макрае В.* // Успехи органической химии. М.: Мир, 1966. Т. 4. 346 с.
- [15] *Радченко О. А., Логинова Н. А., Ильченко А. Я.* // ЖОрХ. 1988. Т. 24. Вып. 9. С. 2013—2014.
- [16] *Бутович И. А., Кухарь В. П., Еридня В. П., Радченко О. А., Котлинская А. Н.* // Докл. АН УССР. Б. 1989. Т. 5. С. 55—58.
- [17] *Абдугафуров И. А., Махсумов А. Г., Мадиханов Н.* // ЖОрХ. 1987. Т. 23. Вып. 9. С. 1986—1990.

Институт органической химии  
Академии наук Украинской ССР  
Киев

Поступило 31 I 1990

УДК 547.313 : 547.54

© Журнал органической химии.  
1991. Т. 27. Вып. 7

## ДОПИНГ-ЭФФЕКТ И КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ В ПРИСОЕДИНЕНИИ СУЛЬФЕНХЛОРИДОВ К ЦИКЛОГЕКСЕНУ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

*А. Н. Пушин, С. Е. Ткаченко, И. В. Мартынов,  
Е. В. Скоробогатова, В. Р. Карташов, Н. С. Зефирова*

Методом ПМР изучен количественный состав продуктов присоединения 2,4-динитробензолсульфенилхлорида к циклогексену в уксусной кислоте- $d_4$  в присутствии различных добавок. Образование продукта сопряженного присоединения растворителя (допинг-продукта) вызывается добавками не только перхлората лития, но и других веществ кислотной природы [ $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{SbF}_5$  и др.], причем допинг-эффект существенно возрастает при увеличении кислотности добавок. Гидраты перхлората лития проявляют меньший допинг-эффект, чем безводный  $\text{LiClO}_4$ , хотя оказывают практически одинаковое влияние на скорость реакции.

Способность оказывать каталитическое влияние на скорость процесса и способность стимулировать образование допинг-продуктов обусловлены различными свойствами добавок.

Влияние сильных электролитов (обычно перхлората лития) на процессы присоединения сульфенхлоридов  $\text{RSCl}$  по двойной углерод-углеродной связи заключается в образовании, помимо обычного 1,2-аддукта, сольво-аддуктов, продуктов гидридного сдвига и скелетных перегруппировок («допинг-эффект») [1]. Механизм этого явления, основанного на увеличении полярности мостиковых интермедиатов (Ia и Ib), был предложен в 1975 году [2], а в настоящее время несколько модифицирован [3-5]. Влияние добавок перхлората лития приводит к тому, что на лимитирующей стадии реакции образуется контактная ионная пара, окруженная переменным количеством молекул соли, (Iв), которая далее может превращаться в сольватно