

УДК 547.738 + 547.415.3 + 547.412.722 + 548.737

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $\beta$ -ПОЛИФТОРАЛКИЛ- $\beta$ -ИМИНОСУЛЬФОНОВ С АЛКИЛГАЛОГЕНИДАМИ И СЕРОУГЛЕРОДОМ

И.Н.Фесун, В.М.Тимошенко, Э.Б.Русанов, Ю.Г.Шермолович

Институт органической химии НАН Украины,  
02094, г. Киев, ул. Мурманская, 5. E-mail: sherm@bpci.kiev.uaКлючевые слова:  $\beta$ -иминосурьфоны; сероуглерод; гетероциклизация; 1,2-дитиол-3-тионы

***N*-Алкил(арил)-2,2,3,3,4,4-гексафторпропил[арил(бензил)сульфонил]метилимины ( $\beta$ -иминосурьфоны) с алкилгалогенидами дают продукты С-моноалкилирования. Реакция  $\beta$ -иминосурьфонов и сероуглерода в щелочной среде с последующим алкилированием приводит к производным кетендитиоацеталей, а с последующим подкислением — к 1,2-дитиол-3-тионам.**

## TREATMENT OF $\beta$ -POLYFLUOROALKYL- $\beta$ -IMINOSULFONES WITH ALKYLHALOGENIDES AND CARBON DISULFIDE

I. M. Fesun, V. M. Timoshenko, E. B. Rusanov, Yu. G. Shermolovich

***N*-alkyl(aryl)-2,2,3,3,4,4-hexafluoropropyl[(aryl(benzyl)sulfonyl)methyl imines ( $\beta$ -imino-sulfones) provide the products of C-monoalkylation in reactions with alkylhalogenides. Treatment of  $\beta$ -iminosulfones with carbon disulfide in basic conditions affords after alkylation the keten-dithioacetal derivatives and after acidification — 1,2-dithiole-3-thiones.**

## ВЗАЄМОДІЯ $\beta$ -ПОЛІФТОРОАЛКІЛ- $\beta$ -ІМІНОСУЛЬФОНІВ З АЛКІЛГАЛОГЕНІДАМИ ТА СІРКОВУГЛЕЦЕМ

I. M. Фесун, В. М. Тимошенко, Е. Б. Русанов, Ю. Г. Шермолович

***N*-Алкіл(арил) - 2,2,3,3,4,4 - гексафторпропіл[арил(бензил)сульфоніл]метиліміни ( $\beta$ -іміносурьфони) з алкілгалогенідами дають продукти С-моноалкілування. Реакція  $\beta$ -іміносурьфонів і сірковуглецю в лужному середовищі з наступним алкілуванням приводить до похідних кетендитиоацеталей, а з наступним підкисленням — до 1,2-дитіол-3-тіонів.**

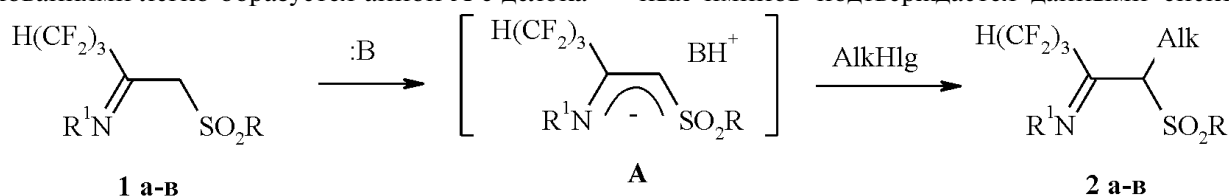
Ранее мы сообщали [1, 2], что взаимодействие 1,1-дигидрополифторалкил-сульфонов с первичными аминами легко приводит к  $\beta$ -полифторалкил- $\beta$ -иминосурьфонам типа 1. Наличие в производных 1 активной метиленовой группы может быть использовано для синтеза новых функционализированных полифторалкилзамещенных производных. В данной работе изучены реакции  $\beta$ -полифторалкил- $\beta$ -иминосурьфонов с алкилгалогенидами и сероуглеродом.

Мы нашли, что при обработке соединений 1 основаниями легко образуется анион А с делока-

лизованным зарядом, алкилирование которого избирательно приводит к образованию С-моноалкилированных продуктов 2а-в даже при наличии избытков алкилгалогенида и основания (схема 1).

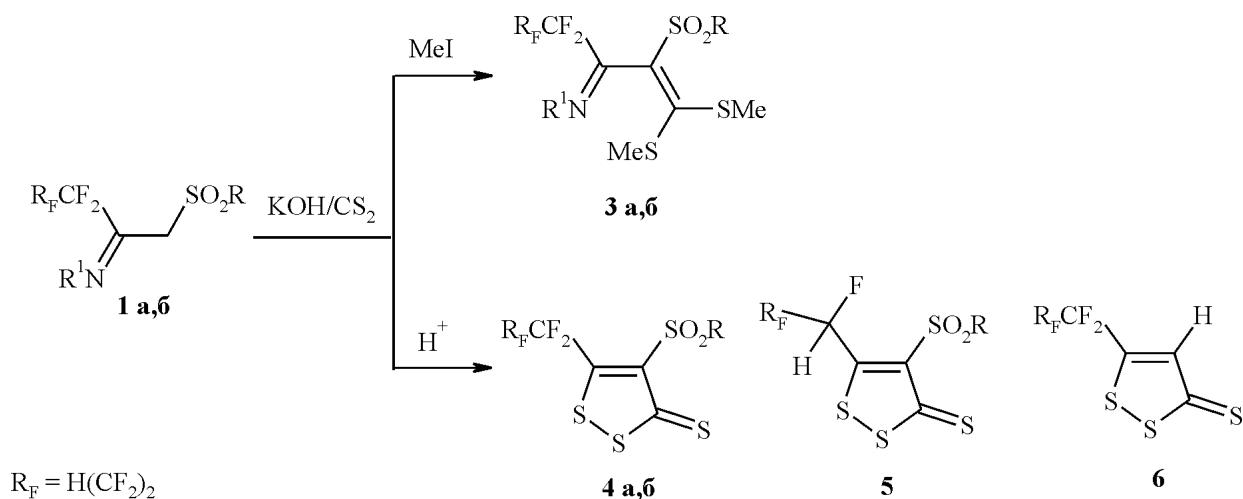
Как основания в данных реакциях мы изучали  $K_2CO_3$ ,  $KOH$ , трет- $BuOK$ ,  $NaNH$ , а как растворители —  $CH_3CN$ ,  $THF$ ,  $DMF$ ,  $DMSO$ . Для синтеза соединений 2 наиболее удобно применять систему  $K_2CO_3/CH_3CN$ . Выходы продуктов 2а-в в этих условиях достигают 80-92%.

Строение соединений 2 как С-алкилированных иминов подтверждается данными спектро-



1:  $R = 4-CH_3C_6H_4$ ,  $R^1 = \textit{m}em-C_4H_9$  (а);  $R = CH_2C_6H_5$ ,  $R^1 = 4-CH_3C_6H_4$  (б);  $R = R^1 = 4-CH_3C_6H_4$  (в);  
2:  $R = 4-CH_3C_6H_4$ ,  $R^1 = \textit{m}em-C_4H_9$ ,  $Alk = CH_3$  (а);  $R = CH_2C_6H_5$ ,  $R^1 = 4-CH_3C_6H_4$ ,  $Alk = CH_3$  (б);  
 $R = R^1 = 4-CH_3C_6H_4$ ,  $Alk = CH_2C_6H_5$  (в).

Схема 1



**3:** R = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup> = *m*prop-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (a); R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б);

**4:** R = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (a), R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (б);

**5:** R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Схема 2

скопии ЯМР. Наличие хирального атома углерода приводит к неэквивалентности атомов фтора диформетиленовых групп, которые в спектрах ЯМР <sup>19</sup>F проявляются как АВ-системы. Аналогичная неэквивалентность наблюдается в спектрах ПМР для СН<sub>2</sub> протонов бензильной группы в соединениях 2б,в. Метиновый протон в α-положении к сульфонильной группе соединения 2в проявляется при 4,7 м.д. в виде дублета дублетов с константами <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 10,4 и 4,4 Гц на неэквивалентных протонах метиленовой группы, а аналогичные протоны соединений 2а,б — как кватреты при 4,6-4,7 м.д. с <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7,4 Гц.

Учитывая наш интерес к фторсодержащим 1,2-дитиол-3-тионам [3], а также тот факт, что одним из

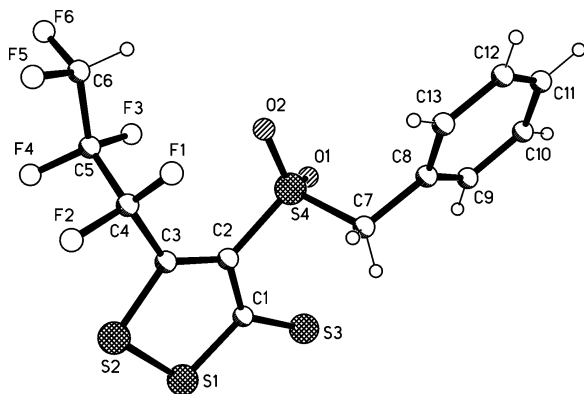


Рис. Общий вид молекулы 4б.

Основные длины связей (А°) и валентные углы (град.):  
 C(1)-C(2) 1,453(6), C(2)-C(3) 1,360(6), C(1)-S(3) 1,646(5), C(1)-S(1) 1,723(5), C(3)-S(2) 1,718(4), S(1)-S(2) 2,039(2), C(2)-S(4) 1,805(4), C(3)-C(4) 1,518(6);  
 C(2)-C(1)-S(3) 131,5(4), C(2)-C(1)-S(1) 112,6(3), S(3)-C(1)-S(1) 115,9(3), C(3)-C(2)-C(1) 117,0(4), C(1)-S(1)-S(2) 97,95(16), C(3)-S(2)-S(1) 94,08(16), C(2)-C(3)-S(2) 118,4(3), C(4)-C(3)-S(2) 110,8(3), C(3)-C(2)-S(4) 125,1(3), C(1)-C(2)-S(4) 117,8(3), C(2)-C(3)-C(4) 130,8(4).

методов синтеза 1,2-дитиол-3-тионов является взаимодействие соединений, содержащих активную метиленовую группу (кетонов, β-дикарбонильных соединений, замещенных ацетальдегидов и ацетонитрилов [4, 5], β-иминосурьфонов [6] и enamинонов [7, 8]) с сероуглеродом в щелочной среде, мы исследовали возможность применения β-иминосурьфонов 1 для получения дитиолтионов.

В отличие от галоидных алкилов сероуглерод реагирует с соединениями 1а,б при использовании оснований, более сильных, чем поташ. Оптимальные условия реакции выбраны на основе контроля ее протекания методом спектроскопии ЯМР <sup>19</sup>F. При использовании системы DMF/КОН/CS<sub>2</sub> сигналы исходного сульфона и промежуточного аниона А исчезают после выдерживания смеси при температуре 35-40°С в течение 2 часов. После добавления к этой смеси СН<sub>3</sub>I образуются кетен-дитиоацетали 3а,б с выходами 72-77%, а после подкисления соляной кислотой — 1,2-дитиол-3-тионы 4а,б с выходами 44-53%. Из подкисленных реакционных смесей с незначительным выходом был выделен также 1,2-дитиол-3-тион 6 (4-9%), а при превращении иминосульфона 1б — также 1,2-дитиол-3-тион 5 (2%) (схема 2).

Состав соединений 4-6 подтверждается данными элементного анализа и масс-спектрометрии. Строение 4-бензилсульфонил-5-(2,2,3,3,4,4-гексафторпропил)-1,2-дитиол-3-тиона 4б было определено с помощью рентгеноструктурного исследования. Общий вид молекулы 4б, а также основные длины связей и валентные углы приведены на рисунке.

Дитиолтионный фрагмент в молекуле имеет плоское строение, а максимальные отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости не превышают 0,013(3) А°. В кольце длины связей C-C, C=S и C-S близки к таковым в тиофене, а длина

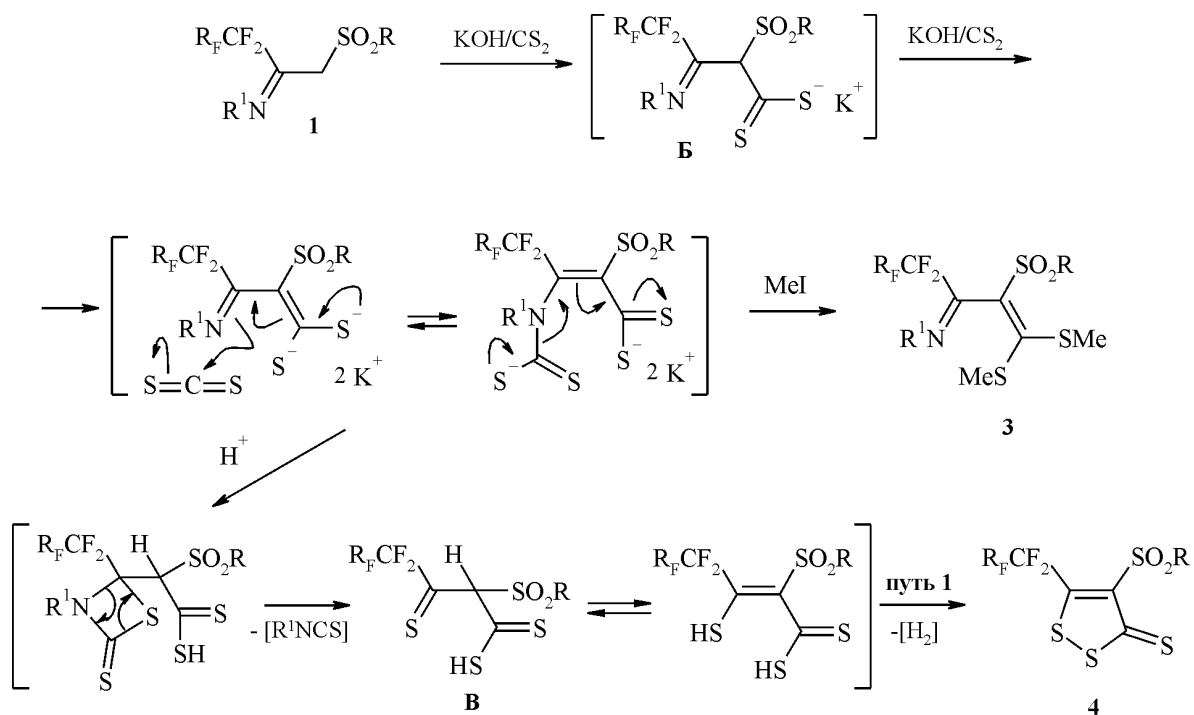


Схема 3

связи S-S (2,039 Å) близка к связям S-S в молекуле  $\alpha$ -S<sub>8</sub> [9]. Длина связи C=S (1,646 Å) близка к соответствующим значениям, найденным для 4-фенил- [10], 5-фенил- [10] и 4-метилсульфанил-5-фенил- [11] 1,2-дителиол-3-тионов (1,651-1668 Å), и практически не отличается от стандартной.

Выводы о строении соединений 5 и 6 как производных 1,2-дителиол-3-тиона сделаны из сравнения их спектральных данных с данными, полученными для соединения 4б — в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C соединений 4-6 сигналы циклических ядер углерода имеют близкие химические сдвиги и одинаковую мультиплетность (константы J<sub>CF</sub>).

В спектрах ЯМР <sup>19</sup>F неподкисленных реакционных смесей наблюдается два набора сигналов АВ-систем диформетиленовых групп, что свидетельствует об образовании двух основных промежуточных продуктов. При разбавлении этих реакционных смесей водой практически количественно выделяются исходные иминосульфоны 1, что свидетельствует об обратимости процессов. Увеличения выходов дителиолтионов 4 не происходило при подкислении реакционных смесей концентрированной серной, а также уксусной или трифторуксусной кислотами. Оптимальным является подкисление концентрированной соляной кислотой при -5-0°C.

Пути образования соединений 3-6 мы предполагаем с учетом того факта, что добавление алкилирующего агента к реакционной смеси приводит к кетендитиоацеталам 3, а подкисление той же смеси — к дителиолтионам 4-6. Анион А, образование которого на начальной стадии мы подтвердили выше, присоединяет молекулу сероуглерода, давая анион Б, алкилирование которого йодистым

метилом в щелочной среде приводит к соединению 3 (схема 3). Следует отметить, что основными выделенными продуктами алкилирования смесей являются кетендитиоацеталы 3 — образования продуктов моноалкилирования аниона Б (эфиров дитиокарбонных кислот) мы не наблюдали. В литературе синтез таких дитиоэфиров был, например, описан для аналогичных реакций сероуглерода с  $\beta$ -дикарбонильными соединениями [12].

Присоединение к иминному атому азота интермедиата Б второй молекулы сероуглерода является, по-видимому, обратимым процессом. После подкисления часть образующегося дианиона может разлагаться с элиминированием сероуглерода до исходного иминосульфона, а часть через образование 3-азатиетанового цикла с последующим его разложением давать интермедиат В (образование аналогичного по строению тиокарбонильного интермедиата предлагалось для объяснения механизмов реакций сероуглерода с N-незамещенными алкил(арил)- $\beta$ -иминосульфонами [6] и N-арил-енаминами [8]). Уходящую при этом азотсодержащую компоненту нам зафиксировать не удалось.

Дальнейшие превращения интермедиата В могут проходить по трем направлениям. Поскольку дителиолтионы 4 являются основными продуктами этих реакций, то путь 1, приводящий к их образованию в результате окисления интермедиата В кислородом воздуха при подкислении реакционной смеси соляной кислотой, является, по-видимому, наиболее выгодным (схема 3).

Представляется затруднительным предложить однозначные пути образования в кислой среде соединений 5 и 6. До подкисления реакционной

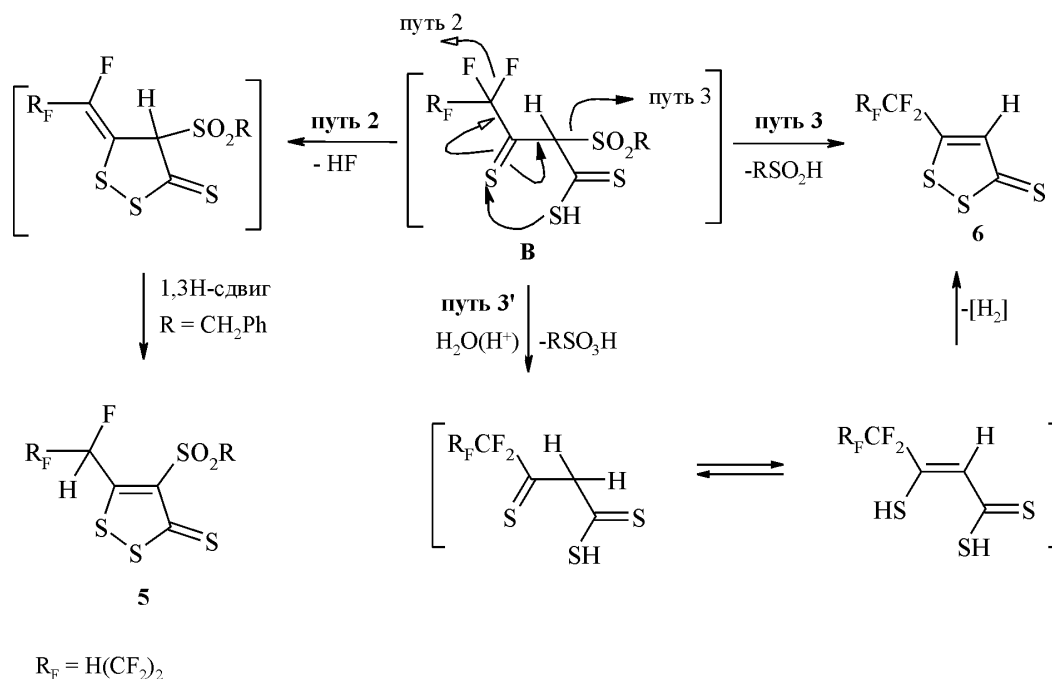


Схема 4

смеси сигналов этих продуктов в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  не наблюдается. Можно предположить, что в данном случае протекают побочные процессы гетероциклизации с элиминированием HF (путь 2) или  $\text{RSO}_2\text{H}$  (путь 3) и образованием соответственно дитиолтионов 5 и 6 (схема 4). Однако образование соединения 6 также может быть результатом гидролиза триацетилметана В с отщеплением сульфокислоты и окислением образующегося диацетилметана в конечный продукт (путь 3').

Примечательно, что добавление к реакционной смеси кислоты и окислителя (перекиси водорода, йода, м-хлорнадбензойной кислоты, трет-бутилгидроперокси) к изменению соотношения и увеличению выходов конечных продуктов 4-6 не привело.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Varian VXR-300 с рабочими частотами 299,943 ( $^1\text{H}$ ), 282,203 ( $^{19}\text{F}$ ) и 75,429 ( $^{13}\text{C}$ ) МГц в дейтерохлороформе. Внутренние стандарты — ТМС ( $\delta_{\text{H}}$  и  $\delta_{\text{C}}$  0,00 м.д.) и гексафторбензол ( $\delta_{\text{F}}$  — 162,9 м.д.). Масс-спектры получали на приборе MX-1321. Для колоночной хроматографии использовали силикагель Merck 60 (40–63 мкм). ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254, проявление проводили парами йода. Контроль протекания реакций проводили методом спектроскопии ЯМР  $^{19}\text{F}$ .  $\beta$ -Иминосульфоны 1а, в синтезировали по методике, описанной для соединения 1б [1].

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения 4б с линейными размерами 0,37 x 0,19 x 0,16 мм проведено при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном ди-фрактметре Enraf-Nonius CAD-4 ( $\text{CuK}\alpha$  —

излучение, отношение скоростей сканирования  $2\theta/\omega = 3,7$ ,  $\theta_{\text{макс}} = 60^\circ$ , сегмент сферы  $0 \leq h \leq 6$ ,  $0 \leq k \leq 23$ ,  $-16 \leq l \leq 16$ ). Всего было собрано 2756 отражений, из которых 2466 являются симметрически независимыми ( $R_{\text{int}} = 0.0253$ ). Кристаллы соединения 4б моноклинные,  $a = 5,4761(10)$ ,  $b = 20,835(4)$ ,  $c = 14,754(3)$  Å,  $\beta = 98,09(2)^\circ$ ,  $V = 1666,6(6)$  Å<sup>3</sup>,  $M = 438,43$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,75$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 5,916$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 880$ , пространственная группа  $P2_1/n$ . Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELX [13, 14]. В уточнении использовано 1965 отражений с  $I > 2\sigma(I)$  (226 уточняемых параметров, число отражений на параметр — 8,69). Все атомы водорода включены в уточнение с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами. Учет поглощения в кристалле был выполнен с помощью метода азимутального сканирования [15] ( $T_{\text{мин}} 0,2004$ ,  $T_{\text{макс}} 0,3762$ ). При уточнении использована весовая схема  $\omega = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0692\text{P})^2 + 2,6654\text{P}]$ , где  $\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$ . Окончательные значения факторов расходимости  $R1 = 0,0518$  и  $wR2 = 0,1325$ ,  $\text{GOF} = 1,065$ . Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье 0,46 и -0,43 е/Å<sup>3</sup>. Полный набор рентгеноструктурных данных, включая таблицы координат, депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 286523).

**N-(трет-Бутил)-N-(2,2,3,3,4,4-гексафтор-1-[(4-толил)сульфонил]метил}бутилиден)амин 1а.** Выход — 91%, Т.пл. — 92–93°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 7,81 д (2H, ArH), 7,38 д (2H, ArH), 6,40 т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ),  $^2J_{\text{HF}} 53,4$ ,  $^3J_{\text{HF}} 6,1$  Гц), 4,42 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,47 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,47 с (9H, трет- $\text{C}_4\text{H}_9$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: -112,80 м (2F,

CF<sub>2</sub>), -133,39 м (2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H), -137,65 д.м (2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 53,4 Гц). Найдено, %: N — 3,43; S — 7,83. C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: N — 3,47; S — 7,95.

**N-(4-Толлил)-N-(2,2,3,3,4,4-гексафтор-1-[[4-толил]сульфонил]метил]бутилиден)амин 1в.** Выход — 92%, Т.пл. — 81–82°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 7,65 д (2H, ArH), 7,30 д (2H, ArH), 7,17 д (2H, ArH), 7,63 д (2H, ArH), 6,43 т.т (1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52,9, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 5,9 Гц), 4,36 с (2H, CH<sub>2</sub>), 2,45 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2,36 с (3H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: -113,63 м (2F, CF<sub>2</sub>), -132,05 м (2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H), -137,83 д.м (2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52,9 Гц). Найдено, %: N — 3,43; S — 7,83. C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: N — 3,47; S — 7,95.

**N-(трет-Бутил)-N-[[1-(бензилсульфонил)этил]-2,2,3,3,4,4-гексафторбутилиден]амин 2а.** Суспензию, содержащую 2,07 г (15 ммоль) прокаленного K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2,02 г (5 ммоль) иминосулфона 1а и 1,25 мл (20 ммоль) йодистого метила в 20 мл сухого ацетонитрила, кипятили 1,5 ч. После охлаждения реакционную смесь выливали в 75 мл холодной воды, осадок отфильтровывали, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из гексана. Выход — 2,03 г (80%), Т.пл. — 82–84°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 7,78 д (2H, ArH), 7,37 д (2H, ArH), 6,47 т.т (1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 53,6, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 6,3 Гц), 4,69 к (1H, CH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7,4 Гц), 2,47 с (3H, ArCH<sub>3</sub>), 1,58 д.д (3H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7,4, <sup>5</sup>J<sub>HF</sub> 2,3 Гц), 1,39 с (9H, трет-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: δ<sub>A</sub> -107,90 и δ<sub>B</sub> -109,80 (AB, CF<sub>2</sub>, J<sub>AB</sub> 293,8 Гц), δ<sub>A</sub> -132,25 и δ<sub>B</sub> -133,37 (AB, CF<sub>A</sub>CF<sub>B</sub>CF<sub>2</sub>H, J<sub>AB</sub> 280,8 Гц), -137,49 д.м (2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 53,6 Гц). Найдено, %: N — 3,31; S — 7,53. C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: N — 3,36; S — 7,68.

**N-(4-Толлил)-N-[[1-(бензилсульфонил)этил]-2,2,3,3,4,4-гексафторбутилиден]амин 2б.** Получали аналогично соединению 2а из 2,07 г (15 ммоль) прокаленного K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2,19 г (5 ммоль) иминосулфона 1б и 1,25 мл (20 ммоль) йодистого метила в 20 мл сухого ацетонитрила. Выход — 2,08 г (92%), Т.пл. — 95–97°С (гексан). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 7,26 м (3H, Ph), 7,21 д (2H, ArH), 7,09 м (2H, Ph), 6,64 д (2H, ArH), 6,43 т.т (1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 53,6, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 5,8 Гц), 4,56 к (1H, CH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7,4 Гц), δ<sub>A</sub> 4,17 и δ<sub>B</sub> 4,00 (AB, CH<sub>2</sub>, J<sub>AB</sub> 14,0 Гц), 2,38 с (3H, ArCH<sub>3</sub>), 1,35 д (3H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7,4 Гц). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: δ<sub>A</sub> -108,86 и δ<sub>B</sub> -112,71 (AB, CF<sub>2</sub>, J<sub>AB</sub> 306,0 Гц), δ<sub>A</sub> -131,10 и δ<sub>B</sub> -132,83 (AB, CF<sub>A</sub>CF<sub>B</sub>CF<sub>2</sub>H, J<sub>AB</sub> 282,9 Гц), -137,71 д.м (2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 53,6 Гц). Найдено, %: N 3,11; S 7,01. C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: N — 3,10; S — 7,10.

**N-(4-Толлил)-N-[[1-(4-толилсульфонил)-2-фенилэтил]-2,2,3,3,4,4-гексафторбутилиден]амин 2в.** Получали аналогично соединению 2а из 2,07 г (15 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2,19 г (5 ммоль) иминосулфона 1в, 0,58 мл (5 ммоль) хлористого бензила и 0,09 г (0,05 ммоль) тетрабутиламмонийбромиды в 20 мл сухого ацетонитрила. Выход — 2,21 г (84%), Т.пл. — 128–129°С (гексан). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),

δ, м.д.: 7,53 д (2H, ArH), 7,26 м (2H, Ph), 7,19 м (3H, Ph), 7,11 д (2H, ArH), 6,75 д.д (2H, ArH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7,0, J<sub>HH</sub> 1,4 Гц), 6,10 д (2H, ArH), 6,44 т.т (1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 53,2, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 6,0 Гц), 4,68 д.д (1H, CH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 10,4, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4,4 Гц), δ<sub>A</sub> 3,45 д.д.д (1H, CH<sub>A</sub>CH<sub>B</sub>, J<sub>AB</sub> 14,7, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 10,4, J<sub>HH</sub> 1,4 Гц), δ<sub>B</sub> 3,27 д.д (1H, CH<sub>A</sub>CH<sub>B</sub>, J<sub>AB</sub> 14,7, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4,4 Гц), 2,43 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2,34 с (3H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: δ<sub>A</sub> -106,54 и δ<sub>B</sub> -109,91 (AB, CF<sub>2</sub>, J<sub>AB</sub> 305,2 Гц), -130,80 м (2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H), -136,54 д.м (2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 53,2 Гц). Найдено, %: N — 2,61; S — 5,92. C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: N — 2,66; S — 6,08.

**Общая методика получения соединений 3–6.** К раствору 5 ммоль иминосулфона 1 в 20 мл DMF прибавляли 0,84 г (15 ммоль) КОН и смесь нагревали до 35°С. К реакционной смеси при перемешивании и температуре 35–40°С прикапывали 1,21 мл (20 ммоль) сероуглерода в течение 10 мин и выдерживали при этой температуре 2 ч. Добавление к этой смеси йодистого метила приводит к соединениям 3, а подкисление — к соединениям 4–6.

**N-(трет-Бутил)-N-[[1-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-2-(4-толилсульфонил)-3,3-бис(метилтио)проп-2-енилиден]амин 3а.** Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, приливали 1,25 мл (20 ммоль) йодистого метила и перемешивали 20 мин. Смесь выливали в 100 мл холодной воды, экстрагировали хлористым метиленом (2 x 75 мл), объединенные вытяжки сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и растворитель выпаривали. Остаток растворяли в эфире и раствор пропускали через короткую колонку с силикагелем, собирая фракцию с R<sub>f</sub> 0,95. Фильтрат концентрировали и соединение 3а осаждали гексаном. Выход — 1,83 г (72%), Т.пл. — 115–117°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 8,03 д (2H, ArH), 7,34 д (2H, ArH), 6,66 т.д.д (1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 54,0, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 7,6, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 4,7 Гц), 2,45 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2,35 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2,25 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1,43 с (9H, трет-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: δ<sub>A</sub> -107,20 и δ<sub>B</sub> -110,95 (AB, CF<sub>2</sub>, J<sub>AB</sub> 287,6 Гц), δ<sub>A</sub> -130,68 и δ<sub>B</sub> -133,94 (AB, CF<sub>A</sub>CF<sub>B</sub>CF<sub>2</sub>H, J<sub>AB</sub> 277,4 Гц), -137,48 м (2F, HCF<sub>2</sub>). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>): 507 (5) [M]<sup>+</sup>, 492 (6) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 436 (24) [M-CH<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 356 (40) [M-H(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 300 (100) [M-H(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 91 (72) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Найдено, %: N — 2,68; S — 18,82. C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено, %: N — 2,76; S — 18,96.

**N-(4-Толлил)-N-[[1-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-2-бензилсульфонил-3,3-бис(метилтио)проп-2-енилиден]амин 3б.** Выделение аналогично соединению 3а. Выход — 2,08 г (77%), Т.пл. — 132–134°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 7,36–7,32 м (5H, Ph), 7,20 д (2H, ArH), 6,99 д (2H, ArH), 6,60 т.т (1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52,8, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 6,2 Гц), δ<sub>A</sub> 4,45 и δ<sub>B</sub> 3,83 (AB, CH<sub>2</sub>, J<sub>AB</sub> 12,7 Гц), 2,46 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2,33 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2,23 с (3H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 163,07 с (C=S<sub>2</sub>), 153,54 т (C=N), <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 29,7 Гц), 144,45 с (C<sub>Ar</sub>-N), 131,81, 129,52, 129,08, 128,74 и 120,21 с (5 CH<sub>Ar</sub>), 137,11, 132,77 и 125,90 с (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>3</sub>, C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>, C-SO<sub>2</sub>), 118,00–

103,00 м (HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 58,93 с (CH<sub>2</sub>), 21,07 с (CH<sub>3</sub>), 18,29 с (CH<sub>3</sub>), 18,15 с (CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: δ<sub>A</sub> -110,30 и δ<sub>B</sub> -112,71 (AB, CF<sub>2</sub>, J<sub>AB</sub> 289,2 Гц), δ<sub>A</sub> -131,41 и δ<sub>B</sub> -132,70 (AB, CF<sub>A</sub>CF<sub>B</sub>CF<sub>2</sub>H), -138,6 д.м (2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52,8 Гц). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 541 (6) [M]<sup>+</sup>, 526 (5) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 390 (19) [M-H(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 91 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Найдено, %: N — 2,52; S — 17,52. C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено, %: N — 2,59; S — 17,76.

**4-(4-Толилсульфонил)-5-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-1,2-дитиол-3-тион 4a.** Реакционную смесь охлаждали до -5°C, приливали 10 мл охлажденной концентрированной соляной кислоты, 50 мл ледяной воды и оставляли на ночь. Экстрагировали хлористым метиленом (2 x 75 мл), экстракты объединяли, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель выпаривали, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, R<sub>f</sub> 0,53), красное масло. Выход — 53%. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 7,86 д (2H, ArH), 7,32 д (2H, ArH), 6,52 т.т (1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52,1, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 5,6 Гц), 2,44 с (3H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 207,56 с (C=S), 167,71 т (C<sup>5</sup>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 28,9 Гц), 146,05 с (i-Ar), 134,58 с (p-Ar), 145,80 с (C<sup>4</sup>), 129,60 и 129,47 с (m-, o-Ar), 115,15 т.т (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, J<sub>CF</sub> 262,3, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 34,4 Гц), 110,89 т.т (CF<sub>2</sub>, J<sub>CF</sub> 265,9, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 32,6 Гц), 108,15 т.т (HCF<sub>2</sub>, J<sub>CF</sub> 253,3, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 28,9 Гц), 21,87 с (CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: -92,68 м (2F, CF<sub>2</sub>), -120,39 м (2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H), -138,10 д.м (2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52,1 Гц). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 438 (11) [M]<sup>+</sup>, 155 (21) [SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 91 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 35,57; H 1,76; S 29,02. C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Вычислено, %: C — 35,61; H — 1,84; S — 29,25.

**4-Бензилсульфонил-5-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-1,2-дитиол-3-тион 4b.** Реакционную смесь охлаждали до -5°C, приливали 10 мл охлажденной концентрированной соляной кислоты, 50 мл ледяной воды и оставляли на ночь. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодного этанола, сушили на воздухе и хроматографировали на колонке с силикагелем (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, R<sub>f</sub> 0,67). Для проведения рентгеноструктурного исследования кристаллы получали медленной кристаллизацией из хлороформа. Выход — 0,92 г (44%), Т. пл. — 179-181°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 7,36 м (5H, Ph), 6,31 т.т (1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52,2, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 5,5 Гц), 4,89 с (2H, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 211,03 с (C=S), 167,06 т (C<sup>5</sup>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 28,1 Гц), 144,41 с (C<sup>4</sup>), 131,09 и 128,54 с (m-, o-Ar), 128,98 и 126,53 с (p-, i-Ar),

117,52-104,56 м (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H), 58,05 с (CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: -94,71 м (2F, CF<sub>2</sub>), -122,20 м (2F, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H), -139,45 д.м (2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52,2 Гц). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 438 (8) [M]<sup>+</sup>, 91 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Найдено, %: C — 35,57; H — 1,76; S — 29,02. C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Вычислено, %: C — 35,61; H — 1,84; S — 29,25.

**4-Бензилсульфонил-5-(1,2,2,3,3-пентафторпропил)-1,2-дитиол-3-тион 5.** Собирали фракцию с R<sub>f</sub> 0,49. Оранжевые кристаллы. Выход — 2%, Т.пл. — 205-208°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 7,41 м (3H, Ph), 7,34 м (2H, Ph), 6,97 д.д (1H, CHF, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 43,9, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 17,4 Гц), 6,83 т.д.д (1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52,0, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 6,3, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 3,1 Гц), 5,05 с (2H, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 210,11 с (C=S), 172,99 д (C<sup>5</sup>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 23,4 Гц), 142,13 с (C<sup>4</sup>), 130,94 и 128,61 с (m-, o-Ar), 129,02 и 126,64 с (p-, i-Ar), 111,26 т.м (CF<sub>2</sub>, J<sub>CF</sub> 259,2 Гц), 108,76 т.т (HCF<sub>2</sub>, J<sub>CF</sub> 249,8, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 33,2 Гц) 84,63 д.д.д (CFH, J<sub>CF</sub> 180,0, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 32,0, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 22,5 Гц), 57,56 с (CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: δ<sub>A</sub> -112,66 и δ<sub>B</sub> -129,43 (AB, CF<sub>2</sub>, J<sub>AB</sub> 277,8 Гц), δ<sub>A</sub> -137,24 и δ<sub>B</sub> -139,81 д (AB, HCF<sub>2</sub>, J<sub>AB</sub> 305,3, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52,0 Гц), -189,23 д.м (1F, CFH, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 43,9 Гц). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 420 (12) [M]<sup>+</sup>, 91 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Найдено, %: C — 37,07; H — 2,09; S — 30,36. C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>F<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Вычислено, %: C — 37,14; H — 2,16; S — 30,50.

**5-(1,1,2,2,3,3-Гексафторпропил)-1,2-дитиол-3-тион 6.** Собирали фракцию с R<sub>f</sub> 0,85. Красные кристаллы. Выход из 1a — 9%, из 1b — 4 %, Т.пл. — 46-47°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 7,33 с (1H, CH), 6,12 т.т (1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52,0, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> 5,1 Гц). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: -107,11 м (2F, CF<sub>2</sub>), -129,44 м (1F, CF), -137,18 д.м (2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> 52,0 Гц). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 284 (61) [M]<sup>+</sup>, 219 (33) [M-S-S-H]<sup>+</sup>, 101 (5) [HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Найдено, %: C — 25,27; H — 0,76; S — 33,62. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено, %: C — 25,35; H — 0,71; S — 33,84.

## Выводы

1. Алкилирование β-полифторалкил-β-иминосульфонов в присутствии оснований избирательно приводит к продуктам С-монозамещения.

2. β-Полифторалкил-β-иминосульфоны присоединяют сероуглерод в щелочной среде с образованием промежуточных соединений, алкилирование которых дает соответствующие β-иминокетенди-тиоацетали, а подкисление — 1,2-дитиол-3-тионы.

## Литература

1. Тимошенко В.М., Листван В.В., Русанов Э.Б. и др. // *ЖОрХ.* — 1997. — Т. 33. — С. 70-76.
2. Тимошенко В.М., Николин Я.В., Колесник Н.П., Шермолович Ю.Г. // *ЖОрХ.* — 2001. — Т. 37. — С. 666-673.
3. Timoshenko V.M., Bouillon J.-P., Shermolovich Yu. G., Portella C. // *Tetrahedron Lett.* — 2002. — Vol. 43. — P. 5809-5812.
4. Pedersen C.T. // *Adv. Heterocycl. Chem.* — 1982. — Vol. 31. — P. 63-113.
5. Pedersen C.T. // *Sulfur Rep.* — 1995. — Vol. 16. — С. 173-216.
6. Muraoka M., Yamamoto T., Ebisawa T. et al. // *J. Chem. Soc., Perkin I.* — 1978. — №9. — P. 1017-1022.
7. Mayer R., Gewald K. // *Angew. Chem.* — 1967. — Vol. 7. — P. 298-311.
8. Tominaga Y., Okuda H., Kohra S., Mazume H. // *J. Heterocycl. Chem.* — 1991. — Vol. 28. — P. 1245-1255.

9. Rettig S.J., Trotter J. // *Acta Cryst. (C)*. — 1987. — Vol. 43. — P. 2260-2270.
10. Wei C.H. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* — 1986. — Vol. 42. — P. 1836-1839.
11. Adams H., Chung L.-M., Morris M.J., Wright P.J. // *Tetrahedron Lett.* — 2004. — Vol. 45. — P. 7671-7674.
12. Zhang Q., Zhao Y.-I., Shi Y. et al. // *Synthetic Commun.* — 2002. — Vol. 32. — P. 2369-2376.
13. Sheldric G. M. *SHELXS-86. Program for the Solution of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, 1986.*
14. Sheldric G. M. *SHELXL-93. Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, 1993.*
15. North A.C.T., Phillips D.C., Scott F., Mathews F.S. // *Acta Cryst. (A)*, — 1968. — Vol. 24, №2. — P. 351-359.

Надійшла до редакції 06.02.06 р.