

УДК 547.436+547.446+547.452+547.853+547.812

## β-ПОЛІФТОРОАЛКІЛ-β-ОКСОСУЛЬФОНИ І -СУЛЬФАМІДИ ЯК МЕТИЛЕНОВІ КОМПОНЕНТИ В РЕАКЦІЯХ З ОРТОЕСТЕРАМИ

Ю.М.Маркітанов, В.М.Тимошенко\*, Ю.Г.Шермолович

Інститут органічної хімії НАН України  
02094, м. Київ, вул. Мурманська, 5. E-mail: vadim@ioch.kiev.ua

*Ключові слова:* кетосульфони; кетосульфамід; поліфтороалкіл; енамінон; піримідинон; реакція гетеро-Дільса-Альдера; дигідропіран

**β-Поліфтороалкіл-β-оксо-сульфони(сульфаміди) реагують з алкіл ортоформиатом та первинними ариламинами(амідами) з утворенням p-толілсульфоніл(сульфамідо)-заміщених β-поліфтороалканоїлвінілових етерів та β-поліфтороалканоїленамінів відповідно. β-Поліфтороалканоїлвінілові етери в реакціях циклізації з гуанідином або сечовиною утворюють сірковмісні похідні піримідину, а з вінілетилним етером — похідні 3,4-дигідро-2H-пірану.**

### β-POLYFLUOROALKYL-β-OXOSULFONES AND -SULFONAMIDES AS METHYLENE COMPONENTS IN REACTIONS WITH ORTHOESTERS

*Yu. M. Markitanov, V. M. Tymoshenko, Yu. G. Shermolovich*

**β-Polyfluoroalkyl-β-oxo-sulfones (sulfonamides) react with alkyl orthoformiate and primary aryl amines (amides) to form p-tolylsulfonyl(sulfonamido)-substituted β-polyfluoroalkanoyl vinylic ethers and β-polyfluoroalkanoyl enamines, respectively. Cyclization of β-polyfluoroalkanoyl vinylic ethers with guanidine or urea yields sulphur-containing pyrimidine derivatives, whereas cyclization with ethyl vinyl ether results in 3,4-dihydro-2H-pyrans.**

### β-ПОЛИФТОРАЛКИЛ-β-ОКСОСУЛЬФОНЫ И -СУЛЬФАМИДЫ КАК МЕТИЛЕНОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ В РЕАКЦИЯХ С ОРТОЭФИРАМИ

*Ю.Н.Маркитанов, В.М.Тимошенко, Ю.Г.Шермолович*

**β-Полифторалкіл-β-оксосульфони(сульфаміди) реагують з алкіл ортоформиатом і первинними ариламинами(амідами) з утворенням p-толілсульфоніл(сульфамідо)-заміщених β-поліфторалканоїлвінілових ефірів і β-поліфторалканоїленамінів відповідно. β-Полифторалканоїлвінілові ефири в реакціях циклізації з гуанідином або сечовиною утворюють сірководержачі похідні піримідину, а з винилетилним ефіром - похідні 3,4-дигідро-2H-пірана.**

Сполуки з активною метиленою групою є одними з ключових інтермедіатів в органічних синтезах. На використанні β-дикетонів як вихідних ґрунтуються численні синтетичні методи отримання різноманітних сполук як ациклічної, так і гетероциклічної будови. Серед метиленових компонентів інтенсивно вивчаються β-дикетони з поліфтороалкільною групою, що дає змогу отримувати широкий спектр фторовмісних сполук, цікавих з точки зору фармацевтичної хімії. Широкого застосування набули і β-кетосульфони, однією з особливостей яких є можливість видалення сульфонільної групи після здійснення певних хімічних перетворень [1]. Проте використання в синтезах поліфтороалкілвмісних β-кетосульфонів і β-кетосульфамідів, зокрема як сполук з активною метиленою групою, вивчене недостатньо.

Раніше нами було показано, що метиленова група в β-поліфтороалкіл-β-оксосульфонах може бути заміщена на тіокарбонільну з утворенням високореакційноздатних 1-арилсульфоніл-1-тіоксо-

поліфтороалкан-2-онів, використання яких як дієнів або як дієнофілів є шляхом до синтезу фтороалкіловмісних тіопіранів або оксатінів [2, 3]. Крім того, β-поліфтороалкіл-β-оксосульфони як метиленові компоненти вступають у реакцію Вільсмейера-Хаака-Арнольда, утворюючи 1-диметил-аміно-2-(*n*-ара-толіл)-поліфтороалк-1-ен-3-они — синтетичні аналоги β-дикетонів з сульфонільною групою [4]. У даній роботі ми повідомляємо про реакції β-поліфтороалкіл-β-оксосульфонів і -сульфамідів з ортоестерами, які ведуть до заміни метиленової групи на іліденову, та застосування сполук, що утворюються в реакціях гетероциклізації.

Вихідні метиленові компоненти β-оксосульфони та β-оксосульфаміди отримували по аналогії з синтезом подібних сполук [5-7] шляхом взаємодії алкілових естерів поліфтороалканкарбонічних кислот відповідно з метил-*n*-ара-толілсульфоном або *N,N*-діетил(добензил)метансульфамідом у присутності основи (гідриду натрію у випадку метилсульфону та бутиллітію у випадку метансульфаміду)

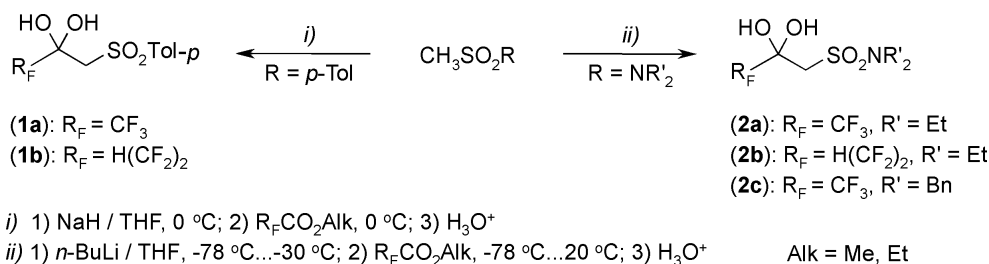


Схема 1

Таблиця 1

$\beta$ -Поліфтороалкіл- $\beta$ -кетосульфони (1)  
та  $\beta$ -кетосульфаміди (2)

Сполука, №	R <sub>F</sub>	Співвідношення кетон : гідрат*	Вихід, %	Т.пл., °C
<b>1a</b>	CF <sub>3</sub>	1:2	90	74-76
<b>1b</b>	H(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1:1	84	78-81
<b>2a</b>	CF <sub>3</sub>	1:20	78	96-100
<b>2b</b>	H(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1:5	76	66-71
<b>2c</b>	CF <sub>3</sub>	1:5	67	57-67

За даними спектроскопії ЯМР <sup>1</sup>H та <sup>19</sup>F в CDCl<sub>3</sub>

(схема 1). Відомо, що фтороалкілкетони легко утворюють гідрати [8], тому сполуки (**1,2**) після обробки реакційної суміші підкисленою водою та подальшої перекристалізації були виділені як суміші гідрат-кетон із різним співвідношенням (табл. 1). Дегідратацію *гем*-діолів (**1,2**) можна здійснити нагріванням у вакуумі при 100°C або при кип'ятінні з хлористим тіонілом у хлороформі.

Отримані кетосульфони та кетосульфаміди — безбарвні кристалічні речовини, які в присутності води легко утворюють гідрати. Згідно з даними ІЧ-

та ЯМР-спектроскопії кетосульфони та кетосульфаміди в кристалічному стані та в розчинах у CDCl<sub>3</sub> існують тільки в кето-формі. Так, валентні коливання С=О групи в ІЧ-спектрах представлені інтенсивною смугою поглинання при 1740÷1780 см<sup>-1</sup>. У спектрі ЯМР <sup>13</sup>C сполуки (**1a**) карбонільний вуглець проявляється у вигляді квартету при 180 м.ч. з константою <sup>2</sup>J(C-F) 39 Гц, а вуглець *гем*-діольного фрагменту С(OH)<sub>2</sub> відповідного гідрату представлений квартетом при 92 м.ч. з <sup>2</sup>J(C-F) 33 Гц. У спектрах ПМР метиленові протони CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> фрагменту для кето-сполук знаходяться при 4,0÷4,5 м.ч., а для відповідних гідратів (**1,2**) — при 3,3÷3,6 м.ч. Протони *гем*-діольного фрагменту дають широкий сигнал при 4,5÷5,5 м.ч. Параметри спектрів ЯМР  $\beta$ -поліфтороалкіл- $\beta$ -кетосульфонів і  $\beta$ -кетосульфамідів та їх гідратів наведені в табл. 2.

Як і інші сполуки з активною метиленою групою [9, 10], кетосульфони та кетосульфаміди (**1,2**) навіть у гідратованій формі при нагріванні реагують з ортоестером мурашиної кислоти в середовищі оцтового ангідриду з утворенням  $\beta$ -поліфтороалканойлвінілових етерів (**3,4**) (схема 2).

Для проведення реакції беруть двократний надлишок триметилортоформіату та трикратний кількість оцтового ангідриду. При цьому тривалість

Таблиця 2

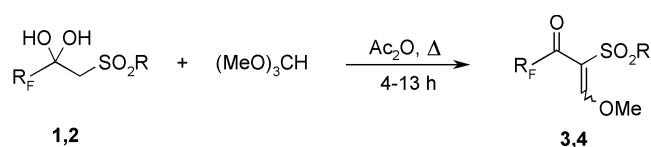
Параметри спектрів ЯМР  $\beta$ -кетосульфонів,  $\beta$ -кетосульфамідів та їх гідратів (1,2)

Сполука, №	Спектри ЯМР <sup>1</sup> H та <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> ), $\delta$ , м.ч.	Спектр ЯМР <sup>19</sup> F (CDCl <sub>3</sub> ), $\delta$ , м.ч.
<b>1a</b>	Гідрат: 7.39 і 7.85 д.д (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.4 Гц), 4.79 ш (2H, OH), 3.58 с (2H, CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ), 2.47 с (3H, CH <sub>3</sub> ); ЯМР <sup>13</sup> C: 145.93, 136.67, 130.01, 128.43 (4C <sub>Ar</sub> ), 121.60 кв (CF <sub>3</sub> , J <sub>CF</sub> 287.6 Гц), 92.55 кв (CF <sub>3</sub> C, <sup>2</sup> J <sub>CF</sub> 33.5 Гц), 56.59 (CH <sub>2</sub> ), 21.73 (CH <sub>3</sub> ); Кетон: 7.41 і 7.83 д.д (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.4 Гц), 4.46 с (2H, CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ), 2.48 с (3H, CH <sub>3</sub> ); ЯМР <sup>13</sup> C: 180.23 кв (C=O, <sup>2</sup> J <sub>CF</sub> 39.0 Гц), 146.42, 135.41, 130.29, 128.68 (4C <sub>Ar</sub> ), 114.68 кв (CF <sub>3</sub> , J <sub>CF</sub> 290.0 Гц), 60.99 (CH <sub>2</sub> ), 21.78 (CH <sub>3</sub> )	Гідрат: -88.23 с (CF <sub>3</sub> ); Кетон: -79.81 с (CF <sub>3</sub> )
<b>1b</b>	Гідрат: 7.38 і 7.85 д.д (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.4 Гц), 6.11 т.т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>HF</sub> 52.9 Гц, <sup>3</sup> J <sub>HF</sub> 6.2 Гц), 4.84 ш (2H, OH), 3.62 с (2H, CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ), 2.47 с (3H, CH <sub>3</sub> ); Кетон: 7.40 і 7.82 д.д (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.4 Гц), 6.03 т.т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>HF</sub> 52.9 Гц, <sup>3</sup> J <sub>HF</sub> 6.2 Гц), 4.50 с (2H, CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ), 2.48 с (3H, CH <sub>3</sub> )	Гідрат: -133.87 м (2F, CF <sub>2</sub> ), -138.30 д.м (2F, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>FH</sub> 52.9 Гц); Кетон: -125.13 м (2F, CF <sub>2</sub> ), -138.57 д.м. (2F, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>FH</sub> 52.9 Гц)
<b>2b</b>	Гідрат: 4.84 ш (2H, OH), 3.37 с (2H, CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ), 3.35 кв (4H, 2CH <sub>2</sub> N, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.2 Гц), 1.24 т (6H, 2CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.2 Гц); Кетон: 4.30 с (2H, CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ), 3.35 кв (4H, 2CH <sub>2</sub> N, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.2 Гц), 1.24 т (6H, 2CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.2 Гц)	Гідрат: -87.90 с (CF <sub>3</sub> ); Кетон: -79.46 с (CF <sub>3</sub> )
<b>2b</b>	Гідрат: 6.13 т.т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>HF</sub> 52.9 Гц, <sup>3</sup> J <sub>HF</sub> 6.2 Гц), 4.84 ш (2H, OH), 3.39 с (2H, CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ), 3.34 кв (4H, 2CH <sub>2</sub> N, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.2 Гц), 1.23 т (6H, 2CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.2 Гц); Кетон: 6.10 т.т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>HF</sub> 52.9 Гц, <sup>3</sup> J <sub>HF</sub> 6.2 Гц), 4.33 с (2H, CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ), 3.35 кв (4H, 2CH <sub>2</sub> N, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.2 Гц), 1.23 т (6H, 2CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.2 Гц)	Гідрат: -133.65 м (2F, CF <sub>2</sub> ), -138.58 д.м (2F, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>FH</sub> 52.9 Гц); Кетон: -124.96 м (2F, CF <sub>2</sub> ), -138.16 д.м (2F, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>FH</sub> 52.9 Гц)
<b>2c</b>	Гідрат: 7.40 м (10H, 2Ph), 4.75 ш (2H, OH), 4.43 с (4H, 2NCH <sub>2</sub> ), 3.28 с (2H, CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ); Кетон: 7.40 м (10H, 2Ph), 4.46 с (4H, 2NCH <sub>2</sub> ), 4.04 с (2H, CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> )	Гідрат: -87.17 с (CF <sub>3</sub> ); Кетон: -78.73 с (CF <sub>3</sub> )

Таблиця 3

 $\beta$ -Поліфтороалканоїлвінілові етери (3,4)

Сполука, №	R	R <sub>F</sub>	Час реакції, год	Вихід, %	Т.пл., °C	Брутто-формула	Знайдено, %		
							Розраховано, %		
							C	H	S
<b>3a</b>	p-Tol	CF <sub>3</sub>	4	72	153-155	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	46.56 46.75	3.62 3.60	10.23 10.40
<b>3b</b>	p-Tol	H(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	12	76	75-77	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> F <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	46.02 45.88	3.43 3.55	9.38 9.42
<b>4a</b>	NEt <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	6	62	77-78	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> S	37.47 37.37	4.96 4.88	10.97 11.08
<b>4b</b>	NEt <sub>2</sub>	H(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	13	65	94-95	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> F <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S	37.40 37.38	4.55 4.71	9.86 9.98
<b>4c</b>	NBn <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	10	60	масло	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> S	55.44 55.20	4.01 4.39	7.80 7.76



- (3): R = p-Tol, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub> (a), H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (b)  
 (4): R = NEt<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub> (a), H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (b), R = NBn<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub> (c)

## Схема 2

реакції, повноту перебігу якої зручно контролювати за допомогою спектроскопії ЯМР <sup>19</sup>F, залежить від активності метиленової групи. У випадку кетосульфонів реакція закінчується за 4-6 год, тоді як для повного перетворення кетосульфамідів на продукти реакції потрібно більш тривале кип'ятіння (10-13 год) (табл. 3). Сполуки (3,4) можуть утворюватися у вигляді двох геометричних ізомерів, однак згідно з даними спектрів ЯМР реакційної суміші в результаті реакції отримують один ізомер, геометрію якого (E або Z), виходячи з наявних спектроскопічних даних, однозначно встановити неможливо. Спектральні дані продуктів конденсації  $\beta$ -поліфтороалкіл- $\beta$ -кетосульфонів та  $\beta$ -кетосульфамідів з триметилортоформатом наведені в табл. 4.

Сполуки (3,4), крім дибензилсульфамідної похідної (4c), — кристалічні речовини, які на відміну від вихідних кетосульфонів та кетосульфамідів не утворюють гідратів та існують тільки у вигляді кето-форми. В їх ІЧ-спектрах смуга поглинання при 1750÷1780 см<sup>-1</sup> відповідає валентним коливанням групи C=O. В спектрі ЯМР <sup>13</sup>C сполуки (3a) карбонільний вуглець проявляється у вигляді квартету при 175 м.ч. з константою <sup>2</sup>J(C-F) 40.0 Гц.

Іншим типом реакції поліфтороалкілкетосульфонів та -кетосульфамідів по метиленовій групі, які ми дослідили, є одностадійні трикомпонентні конденсації з ортоформатами та сполуками з амінною функцією. Подібні реакції, що приводять до енамінокетонів, добре вивчені для  $\beta$ -дикетонів [11]. При нагріванні гідратів кетонів (1,2) з арилами та амідами в надлишку метилового або етилового естеру ортомурашиної кислоти з високими виходами нами отримані енамінокетони (5-8), (схема 3, табл. 5,6).

Реакції добре перебігають з арилами, що містять донорний замісник (para-толуїдин, para-анізидин), гетерилами (2-амінопіридин) та амідами кислот (бензамід).

Енамінони сульфонів та сульфамідів (5-8) кристалізуються як суміші геометричних ізомерів,

Таблиця 4

Параметри спектрів ЯМР  $\beta$ - поліфтороалканоїлвінілових етерів (3,4)

Сполука, №	Спектри ЯМР <sup>1</sup> H та <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> ), $\delta$ , м.ч.	Спектр ЯМР <sup>19</sup> F (CDCl <sub>3</sub> ), $\delta$ , м.ч.
<b>3a</b>	8.37 с (1H, =CH), 7.32 і 7.86 д.д (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.4 Гц), 4.24 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 2.43 с (3H, CH <sub>3</sub> ); ЯМР <sup>13</sup> C: 174.48 кв (C=O, <sup>2</sup> J <sub>CF</sub> 40.0 Гц), 171.21 (CH=), 144.81 (C <sub>Ar</sub> ), 137.55 (C <sub>Ar</sub> ), 129.67 (CH <sub>Ar</sub> ), 128.52 (CH <sub>Ar</sub> ), 117.24 (C=CH), 114.95 кв (CF <sub>3</sub> , J <sub>CF</sub> 290.0 Гц), 66.03 (OCH <sub>3</sub> ), 21.72 (CH <sub>3</sub> )	-78.21 с (CF <sub>3</sub> )
<b>3b</b>	8.29 с (1H, =CH), 7.31 і 7.82 д.д (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 8.4 Гц), 6.08 т.т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>HF</sub> 53.0 Гц, <sup>3</sup> J <sub>HF</sub> 6.0 Гц), 4.21 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 2.43 с (3H, CH <sub>3</sub> )	-127.14 м (2F, CF <sub>2</sub> ), -140.58 д.м (2F, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>FF</sub> 53.0 Гц)
<b>4a</b>	8.10 с (1H, =CH), 4.14 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 3.32 кв (4H, 2CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.2 Гц), 1.16 т (6H, 2CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.2 Гц)	-77.87 с (CF <sub>3</sub> )
<b>4b</b>	8.02 с (1H, =CH), 6.19 т.т (1H, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>HF</sub> 53.0 Гц, <sup>3</sup> J <sub>HF</sub> 6.0 Гц), 4.12 с (3H, OCH <sub>3</sub> ), 3.28 кв (4H, 2CH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.2 Гц), 1.16 т (6H, 2CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 7.2 Гц)	-126.85 м (2F, CF <sub>2</sub> ), -140.51 д.м (2F, HCF <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>FF</sub> 53.0 Гц)
<b>4c</b>	7.90 с (1H, =CH), 7.28-7.40 м (10H, 2Ph), 4.47 с (4H, 2CH <sub>2</sub> ), 4.02 с (3H, OCH <sub>3</sub> )	-77.87 с (CF <sub>3</sub> )

Таблиця 5

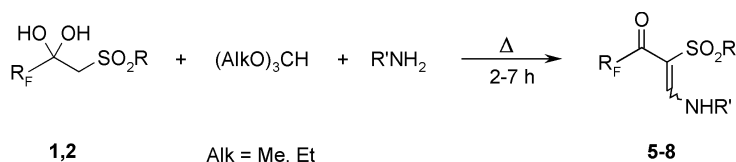
Енамінони кетосульфонів (5,6) та кетосульфамідів (7,8)

Сполука, №	R	R <sub>F</sub>	R'	Час реакції (год)	Співвідн. ізомерів* (E/Z)	Вихід, (%)	Т.пл., °C (розчинник)	Брутто-формула	Знайдено, % Розраховано, %			M <sup>+</sup> , знайдено
									C	H	N, ^	
<b>5a</b>	p-Tol	CF <sub>3</sub>	p-Tol	2	2.8 : 1	92	182-184 (гексан)	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> S	56.42 56.39	4.11 4.21	3.66 3.65	382
<b>5b</b>	p-Tol	CF <sub>3</sub>	p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4	2.5 : 1	96	145-148 (гексан)	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> S	54.25 54.13	3.96 4.04	3.48 3.51	398
<b>5c</b>	p-Tol	CF <sub>3</sub>	2-Py	4	10 : 1	86	183-185 (гексан)	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	52.01 51.89	3.50 3.54	7.55 7.56	369
<b>5d</b>	p-Tol	CF <sub>3</sub>	Bz	6	1	76	182-184 (EtOH)	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> S	54.40 54.41	3.42 3.55	3.50 3.52	396
<b>6a</b>	p-Tol	H(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	p-Tol	2	1.75 : 1	90	187-189 (гексан)	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> F <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> S	55.11 54.94	3.98 4.12	3.48 3.37	414
<b>6b</b>	p-Tol	H(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4	1.56 : 1	93	165-167 (гексан)	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> F <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S	53.16 52.90	3.81 3.97	3.22 3.25	430
<b>6c</b>	p-Tol	H(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2-Py	4	5 : 1	83	184-186 (гексан)	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	50.62 50.75	3.50 3.51	7.04 6.96	401
<b>6d</b>	p-Tol	H(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Bz	6	1	72	148-150 (EtOH)	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> F <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S	53.40 53.15	3.43 3.52	3.32 3.26	428
<b>7a</b>	NEt <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	p-Tol	3	20 : 1	88	123-124 (EtOH)	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	49.30 49.44	5.26 5.26	7.60 7.69	363
<b>7b</b>	NEt <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5	20 : 1	92	141-143 (EtOH)	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	47.33 47.36	4.88 5.03	7.30 7.36	379
<b>7c</b>	NEt <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	2-Py	5	1	82	128-129 (EtOH)	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	44.87 44.44	4.47 4.59	12.11 11.96	350
<b>7d</b>	NEt <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	Bz	7	1	71	129-131 (EtOH)	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	47.69 47.62	4.46 4.53	7.28 7.40	377
<b>8a</b>	NEt <sub>2</sub>	H(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	p-Tol	3	20 : 1	85	98-99 (EtOH)	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	48.59 48.48	4.86 5.09	6.97 7.07	395
<b>8b</b>	NEt <sub>2</sub>	H(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5	6.7 : 1	87	73-75 (EtOH)	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	48.22 48.60	4.90 4.89	6.80 6.79	411
<b>8c</b>	NEt <sub>2</sub>	H(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2-Py	5	1	77	124-125 (EtOH)	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	43.80 43.86	4.42 4.47	10.91 10.96	382
<b>8d</b>	NEt <sub>2</sub>	H(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Bz	7	1	68	71-72 (EtOH)	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	46.98 46.83	4.29 4.42	6.88 6.83	409

\* - За даними спектроскопії ЯМР <sup>1</sup>H та <sup>19</sup>F в CDCl<sub>3</sub>.

розділити які перекристалізацією не вдається. Будова отриманих сполук підтверджена даними спектроскопії ЯМР, а склад — даними мас-спектрометрії та елементного аналізу. Для ізомерів усіх сполук сигнали протонів енамінного фрагменту =CH-NH у спектрах ПМР мають однакову мультиплетність — дублети з константами <sup>3</sup>J<sub>NH</sub> 12÷14 Гц

і схожі хімічні зсуви, а сигнал вуглецю карбонільної групи в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C спостерігається як мультиплет з константами <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 33÷35 Гц у слабкому полі при 172÷179 м.ч. Це підтверджує будову цих сполук як енамінонів і говорить про відсутність ізомерів, що можуть виникати за рахунок прототропних зсувів.



- (5): R = p-Tol, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>, R' = p-Tol (a), p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), 2-Py (c), Bz (d)  
(6): R = p-Tol, R<sub>F</sub> = H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R' = p-Tol (a), p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), 2-Py (c), Bz (d)  
(7): R = NEt<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>, R' = p-Tol (a), p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), 2-Py (c), Bz (d)  
(8): R = NEt<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R' = p-Tol (a), p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), 2-Py (c), Bz (d)

Схема 3

Таблиця 6

Параметри спектрів ЯМР енаміонів (5-8) (E,Z- ізомери)

Сполука, №	Спектри ЯМР $^1\text{H}$ та $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ , м.ч.	Спектр ЯМР $^{19}\text{F}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ , м.ч.
1	2	3
5a	(E): 11.02 д. ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 14.3 Гц), 8.24 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 14.3 Гц), 7.34 і 7.95 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 7.10 і 7.34 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 2.44 с (3H, $\text{CH}_3$ ), 2.40 с (3H, $\text{CH}_3$ ); (Z): 12.28 д.ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 14.3 Гц), 8.91 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 14.3 Гц), 7.20 і 7.71 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 7.10 і 7.32 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 2.44 с (3H, $\text{CH}_3$ ), 2.40 с (3H, $\text{CH}_3$ )	(E): -70.22 с ( $\text{CF}_3$ ); (Z): -72.79 с ( $\text{CF}_3$ )
5b	(E): 10.96 д. ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 14.4), 8.16 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 14.4), 7.33 і 7.94 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 6.97 і 7.10 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 9.0 Гц), 3.85 с (3H, $\text{OCH}_3$ ), 2.43 с (3H, $\text{CH}_3$ ); ЯМР $^{13}\text{C}$ : 172.68 кв ( $\text{C}=\text{O}$ , $^2\text{J}_{\text{CF}}$ 31.5 Гц), 158.83 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 149.48 кв ( $=\text{CH}$ , $^4\text{J}_{\text{CF}}$ 5.0 Гц), 144.87 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 138.12 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.42 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.48 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.30 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.04 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 116.84 кв ( $\text{CF}_3$ , $\text{J}_{\text{CF}}$ 294.0 Гц), 115.52 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 107.20 ( $=\text{C}-\text{SO}_2$ ), 55.81 ( $\text{OCH}_3$ ), 21.80 ( $\text{CH}_3$ ); (Z): 12.32 д. ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 14.4), 8.83 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 14.4), 7.23 і 7.71 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 6.97 і 7.10 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 9.0 Гц), 3.85 с (3H, $\text{OCH}_3$ ), 2.42 с (3H, $\text{CH}_3$ ); ЯМР $^{13}\text{C}$ : 177.11 кв ( $\text{C}=\text{O}$ , $^2\text{J}_{\text{CF}}$ 37.0 Гц), 159.32 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 156.13 с ( $=\text{CH}$ ), 143.64 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 140.44 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.78 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.65 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.77 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.53 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 116.15 кв ( $\text{CF}_3$ , $\text{J}_{\text{CF}}$ 286.0 Гц), 115.50 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 109.29 ( $=\text{C}-\text{SO}_2$ ), 55.80 ( $\text{OCH}_3$ ), 21.64 ( $\text{CH}_3$ )	(E): -70.23 с ( $\text{CF}_3$ ); (Z): -72.72 с ( $\text{CF}_3$ )
5c	(E): 11.18 д.ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 13.8 Гц), 9.38 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 13.8 Гц), 8.44, 7.78, 7.20, 7.04 (4H, $\text{Py}$ ), 7.32 і 7.94 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 2.43 с (3H, $\text{CH}_3$ )	(E): -70.74 с ( $\text{CF}_3$ )
5d	(E): 12.22 д.ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 12.1 Гц), 8.91 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 12.1 Гц), 8.05, 7.74, 7.68 (5H, $\text{Ph}$ ), 7.36 і 7.94 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 2.45 с (3H, $\text{CH}_3$ )	(E): -70.44 с ( $\text{CF}_3$ )
6a	(E): 11.00 д.ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 14.3 Гц), 8.42 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 14.3 Гц), 7.34 і 7.91 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.1 Гц), 7.10 і 7.34 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.1 Гц), 6.13 т.т (1H, $\text{HCF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{HF}}$ 52.9 Гц, $^3\text{J}_{\text{HF}}$ 5.9 Гц), 2.43 с (3H, $\text{CH}_3$ ), 2.39 с (3H, $\text{CH}_3$ ); (Z): 12.45 д.ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 14.3 Гц), 8.63 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 14.3 Гц), 7.20 і 7.70 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 7.10 і 7.32 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 6.60 т.т (1H, $\text{HCF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{HF}}$ 52.9 Гц, $^3\text{J}_{\text{HF}}$ 5.9 Гц), 2.43 с (3H, $\text{CH}_3$ ), 2.39 с (3H, $\text{CH}_3$ )	(E): -117.33 м (2F, $\text{CF}_2$ ), -140.63 д.м (2F, $\text{HCF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{FH}}$ 52.9 Гц); (Z): -122.54 м (2F, $\text{CF}_2$ ), -139.20 д.м (2F, $\text{HCF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{FH}}$ 52.9 Гц)
6b	(E): 10.99 д.ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 14.4 Гц), 8.41 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 14.4 Гц), 7.33 і 7.93 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 6.99 і 7.10 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 9.0 Гц), 6.13 т.т (1H, $\text{HCF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{HF}}$ 52.9 Гц, $^3\text{J}_{\text{HF}}$ 5.9 Гц), 3.85 с (3H, $\text{OCH}_3$ ), 2.43 с (3H, $\text{CH}_3$ ); (Z): 12.50 д.ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 14.4 Гц), 8.79 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 14.4 Гц), 7.23 і 7.71 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 6.97 і 7.10 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 9.0 Гц), 6.60 т.т (1H, $\text{HCF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{HF}}$ 52.9 Гц, $^3\text{J}_{\text{HF}}$ 5.9 Гц), 3.85 с (3H, $\text{OCH}_3$ ), 2.42 с (3H, $\text{CH}_3$ )	(E): -117.32 м (2F, $\text{CF}_2$ ), -140.61 д.м (2F, $\text{HCF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{FH}}$ 52.9 Гц); (Z): -122.45 м (2F, $\text{CF}_2$ ), -139.28 д.м (2F, $\text{HCF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{FH}}$ 52.9 Гц)
6c	(E): 11.18 д.ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 13.4 Гц), 9.56 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 13.4 Гц), 8.44, 7.79, 7.21, 7.04 (4H, $\text{Py}$ ), 7.33 і 7.91 д.д (4H, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.4 Гц, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.12 т.т (1H, $^2\text{J}_{\text{HF}}$ 52.9 Гц, $^3\text{J}_{\text{HF}}$ 5.9 Гц, $\text{HCF}_2$ ), 2.43 с (3H, $\text{CH}_3$ )	(E): -117.83 м (2F, $\text{CF}_2$ ), -140.55 д.м (2F, $\text{HCF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{FH}}$ 52.9 Гц)
6d	(E): 12.21 д.ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 12.1 Гц), 9.10 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 12.1 Гц), 8.05, 7.73, 7.62 (5H, $\text{Ph}$ ), 7.35 і 8.05 д.д (4H, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.1 Гц, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.08 т.т (1H, $^2\text{J}_{\text{HF}}$ 52.6 Гц, $^3\text{J}_{\text{HF}}$ 5.6 Гц, $\text{HCF}_2$ ), 2.45 с (3H, $\text{CH}_3$ )	(E): -117.83 м (2F, $\text{CF}_2$ ), -139.95 д.м (2F, $\text{HCF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{FH}}$ 52.6 Гц)
7a	(E): 10.52 д.ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 14.3 Гц), 8.26 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 14.3 Гц), 7.04 і 7.25 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 3.41 кв (4H, $2\text{CH}_2$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 2.37 с (3H, $\text{CH}_3$ ), 1.19 т (6H, $2\text{CH}_3$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.2 Гц)	(E): -70.01 с ( $\text{CF}_3$ )
7b	(E): 10.50 д.ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 14.0 Гц), 8.17 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 14.0 Гц), 6.96 і 7.10 д.д (4H, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 9.0 Гц, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3.83 с (3H, $\text{OCH}_3$ ), 3.41 кв (4H, $2\text{CH}_2$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 1.19 т (6H, $2\text{CH}_3$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.2 Гц); ЯМР $^{13}\text{C}$ : 173.35 кв ( $\text{C}=\text{O}$ , $^3\text{J}_{\text{CF}}$ 34.0 Гц), 158.46 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 149.07 кв ( $=\text{CH}$ , $^4\text{J}_{\text{CF}}$ 4.5 Гц), 131.44 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 119.81 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 117.70 кв ( $\text{CF}_3$ , $\text{J}_{\text{CF}}$ 293.5 Гц), 115.34 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 107.29 ( $=\text{C}-\text{SO}_2$ ), 55.64 ( $\text{OCH}_3$ ), 42.56 ( $\text{CH}_2$ ), 14.28 ( $\text{CH}_3$ )	(E): -69.95 с ( $\text{CF}_3$ )
7c	(E): 10.69 д.ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 13.2 Гц), 9.36 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 13.2 Гц), 8.41, 7.75, 7.16, 6.95 (4H, $\text{Py}$ ), 3.41 кв (4H, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.4 Гц, $2\text{CH}_2$ ), 1.19 т (6H, $2\text{CH}_3$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.4 Гц)	(E): -70.46 с ( $\text{CF}_3$ )
7d	(E): 11.74 д.ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 12.1 Гц), 8.89 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 12.1 Гц), 7.98, 7.70, 7.59 (5H, $\text{Ph}$ ), 3.41 кв (4H, $2\text{CH}_2$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.4 Гц), 1.19 т (6H, $2\text{CH}_3$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.4 Гц)	(E): -70.99 с ( $\text{CF}_3$ )
8a	(E): 10.52 д.ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 14.3 Гц), 8.49 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 14.3 Гц), 7.05 і 7.24 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 8.4 Гц), 6.25 т.т (1H, $\text{HCF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{HF}}$ 52.9 Гц, $^3\text{J}_{\text{HF}}$ 5.9 Гц), 3.39 кв (4H, $2\text{CH}_2$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 2.37 с (3H, $\text{CH}_3$ ), 1.18 т (6H, $2\text{CH}_3$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.2 Гц); ЯМР $^{13}\text{C}$ : 178.84 т ( $\text{C}=\text{O}$ , $^3\text{J}_{\text{CF}}$ 25.8 Гц), 149.05 т ( $=\text{CH}$ , $^4\text{J}_{\text{CF}}$ 9.0 Гц), 136.88 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.83 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.77 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 118.07 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 111.20 т.м ( $\text{CF}_2$ , $\text{J}_{\text{CF}}$ 267.5 Гц), 108.98 ( $=\text{C}-\text{SO}_2$ ), 108.82 т.т ( $\text{HCF}_2$ , $\text{J}_{\text{CF}}$ 250.5 Гц, $^3\text{J}_{\text{CF}}$ 40.0 Гц), 42.47 ( $\text{CH}_2$ ), 20.99 ( $\text{CH}_2$ ), 14.21 ( $\text{CH}_3$ )	(E): -116.95 м (2F, $\text{CF}_2$ ), -140.59 д.м (2F, $\text{HCF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{FH}}$ 52.9 Гц)
8b	(E): 10.50 д.ш (1H, NH, $^3\text{J}_{\text{NH}}$ 14.3 Гц), 8.41 д (1H, =CH, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 14.3 Гц), 6.96 і 7.10 д.д (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 9.0 Гц), 6.25 т.т (1H, $\text{HCF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{HF}}$ 52.7 Гц, $^3\text{J}_{\text{HF}}$ 5.7 Гц), 3.83 с (3H, $\text{OCH}_3$ ), 3.39 кв (4H, $2\text{CH}_2$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 1.18 т (6H, $2\text{CH}_3$ , $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.2 Гц)	(E): -116.96 м (2F, $\text{CF}_2$ ), -140.66 д.м (2F, $\text{HCF}_2$ , $^2\text{J}_{\text{FH}}$ 52.7 Гц)

1	2	3
<b>8c</b>	(E): 10.70 д.ш (1H, NH, $^3J_{\text{NH}}$ 13.2 Гц), 9.54 д (1H, =CH, $^3J_{\text{NH}}$ 13.2 Гц), 8.42, 7.74, 7.15, 6.95 (4H, Py), 6.26 т.т (1H, HCF <sub>2</sub> , $^2J_{\text{HF}}$ 52.7 Гц, $^3J_{\text{HF}}$ 5.5 Гц), 3.39 кв (4H, 2CH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{NH}}$ 7.2 Гц), 1.18 т (6H, 2CH <sub>3</sub> , $^3J_{\text{NH}}$ 7.2 Гц)	(E): -117.54 м (2F, CF <sub>2</sub> ), -140.56 д.м (2F, HCF <sub>2</sub> , $^2J_{\text{FH}}$ 52.7 Гц)
<b>8d</b>	(E): 11.74 д.ш (1H, NH, $^3J_{\text{NH}}$ 12.1 Гц), 9.06 д (1H, =CH, $^3J_{\text{NH}}$ 12.1 Гц), 7.98, 7.69, 7.58 (5H, Ph), 6.22 т.т (1H, HCF <sub>2</sub> , $^2J_{\text{HF}}$ 52.6 Гц, $^3J_{\text{HF}}$ 5.3 Гц), 3.39 кв (4H, 2CH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{NH}}$ 7.2 Гц), 1.18 т (6H, 2CH <sub>3</sub> , $^3J_{\text{NH}}$ 7.2 Гц)	(E): -117.56 м (2F, CF <sub>2</sub> ), -139.91 д.м (2F, HCF <sub>2</sub> , $^2J_{\text{FH}}$ 52.6 Гц)

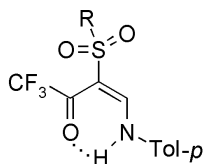
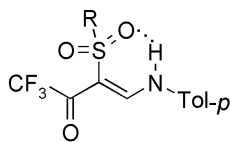
**5a-(E), 7a-(E)**R = *p*-Tol, NEt<sub>2</sub>**5a-(Z), 7a-(Z)**

Схема 4

Для з'ясування будови отриманих сполук ми використали ІЧ-спектроскопію. Так, в ІЧ- спектрах сумішей ізомерів енамінонів (**5-8**) спостерігається вузька смуга поглинання NH при 3420÷3460 см<sup>-1</sup>. Це говорить про наявність у молекулах внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, що підтверджується спектрами розведених розчинів цих сполук у CCl<sub>4</sub>.

У молекулах отриманих нами енамінонів можливі два типи внутрішньомолекулярного водневого зв'язку: між протоном аміногрупи та киснем або карбонільної групи, або сульфонільної групи (схема 4). Реалізація водневого зв'язку між карбонільним киснем і аміногрупою в енамінонах добре відома [11]. Існування водневих зв'язків за участю сульфонільної групи також описане [12], такий тип зв'язків ми дослідили раніше для поліфтороалкіл-β-енаміносультонів [13].

Можна припустити, що саме реалізація двох типів внутрішньомолекулярних водневих зв'язків у молекулах і приводить до утворення двох геометричних ізомерів. Для з'ясування такої можливості ми виконали оптимізацію геометрії структур (**5a**) та (**7a**) в наближенні DFT (RI-BP86/TZVP). З усіх можливих геометричних ізомерів найнижчими енергіями характеризуються структури з вод-

невими зв'язками C=O...HN та SO<sub>2</sub>...HN, які і були обрані для порівняння. Розрахунки показали, що *Z*-ізомери, стабілізовані за рахунок SO<sub>2</sub>...HN водневих зв'язків (1.769 А° для (**5a**) і 1.866 А° для (**7a**)), на 1.78 ккал/моль і 3.66 ккал/моль (для (**5a**) і (**7a**) відповідно) менш вигідні, ніж відповідні *E*-ізомери, стабілізовані за рахунок C=O...HN водневих зв'язків (1.784 А° для (**5a**) і 1.789 А° для (**7a**)). Тому ізомерам сполук (**5-8**), які утворюються в більшій кількості, ми приписуємо *E*-конфігурацію з реалізацією внутрішньомолекулярного водневого зв'язку між NH і C=O. При заміні *para*-толільного замісника на діетиламінний утворюється переважно *E*-ізомер, оскільки водневий зв'язок між протоном NH і киснем сульфамідного фрагменту (для реалізації *Z*-ізомера) слабкіший, ніж у випадку сульфонільного фрагменту. Це можна пояснити більш високою електронегативністю атома азоту фрагменту SO<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub> в порівнянні з атомом вуглецю фрагменту SO<sub>2</sub>C<sub>Tol</sub>.

β-Алкоксивінілтрифторометилкетони як хімічні еквіваленти трифтороацетальдегіду добре відомі і широко застосовуються в синтетичній практиці [14 і посилання]. Отримані нами іліденові кетосультони та -сульфаміди (**3-8**) є зручними вихідними для синтезів фторосірковмісних гетероциклічних сполук.

Так, β-поліфтороалканойлвінілові етери реагують з *gem*-діаміносполуками, такими як гуанідин та сечовина. У випадку реакції сполуки (**3a**) з гуанідином утворюється 2-аміно-4-трифторометил-5-*para*-толілсульфонілпіримідин (**9**), а при взаємодії сполук (**3a,b,4c**) з сечовиною продуктами реакції є 5-*para*-толіл- або 5-добензилсульфамідозаміщені 4-гідроксид-4-поліфтороалкіл-3,4-дигідро-1*H*-піримідин-2-они (**10a-c**) (схема 5).

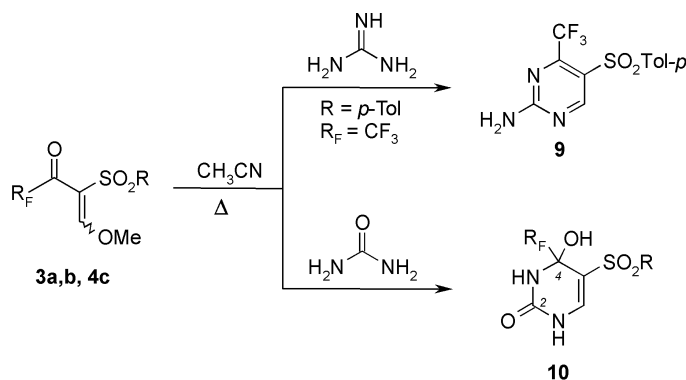
**10:** R = *p*-Tol, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub> (**a**); H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**b**); R = NBn<sub>2</sub>, R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub> (**c**)

Схема 5

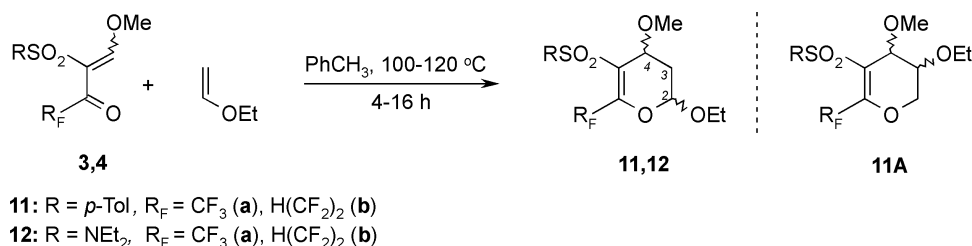


Схема 6

Таблиця 7

3,4-2H-Дигідропірани (11, 12)

Сполука, №	R	R <sub>F</sub>	Час реакції, год	Вихід, %	Елюент (R <sub>f</sub> )	Брутто-формула	Знайдено, % Розраховано, %		
							C	H	N
<b>11a</b>	<i>p</i> -Tol	CF <sub>3</sub>	4	60	гексан-EtOAc, 3:2 (0.50)	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	$\frac{50.84}{50.52}$	$\frac{4.96}{5.03}$	-
<b>11b</b>	<i>p</i> -Tol	H(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	14	62	гексан-EtOAc, 3:1 (0.45)	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> F <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	$\frac{49.77}{49.51}$	$\frac{4.98}{4.89}$	-
<b>12a</b>	NEt <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	6	61	гексан-EtOAc, 3:2 (0.55)	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>5</sub> S	$\frac{43.44}{43.21}$	$\frac{6.11}{6.14}$	$\frac{3.80}{3.88}$
<b>12b</b>	NEt <sub>2</sub>	H(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	16	64	гексан-EtOAc, 3:1 (0.60)	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> F <sub>4</sub> NO <sub>5</sub> S	$\frac{42.84}{42.74}$	$\frac{6.01}{5.89}$	$\frac{3.67}{3.56}$

Піримідини (**9,10**) — високоплавкі кристалічні сполуки, їх будова підтверджується даними спектрів ЯМР, а склад — даними елементного аналізу та мас-спектрометрії. Зокрема, в спектрі ЯМР <sup>13</sup>C сполуки (**10a**) четвертинний вуглець піримідинового кільця C-4 проявляється у вигляді квартету при 82 м.ч., тоді як квартет вуглецю C-4 ароматичного кільця сполуки (**9**) знаходиться при 153 м.ч.

β-Поліфтороалканолвінілові етери (**3,4**) вступають у реакції не тільки циклоконденсації, а і циклоприєднання. Як гетеродієни з електроноакцепторними замісниками вони вступають в реакції гетеро-Дільса-Альдера “зворотного типу” з електронозбагаченими олефінами. Приклади таких гетеродієнових синтезів, що приводять до утворення 3,4-дигідро-2H-піранів, описані в літературі [15] і привертають увагу дослідників, оскільки дигідропірани є зручними вихідними для синтезів вуглеводів та споріднених природних сполук.

Отримані нами *para*-толілсульфоніл- і *N,N*-діетилсульфамідозаміщені α,β-ненасичені кетони (**3**) та (**4**) є 1,3-гетеродієнами, що містять два електроноакцепторні замісники — поліфтороалкільний та сульфонільний. Оскільки введення акцепторних замісників у молекулу дієну повинне сприяти перебігу реакції гетеро-Дільса-Альдера “зворотного типу”, можна припустити, що сполуки (**3,4**) будуть легко вступати в реакції циклоприєднання з донорними олефінами, наприклад, з вінілетилловим етером. Такий підхід відкриває можливість отримання похідних дигідропіранів, що містять поліфтороалкільний замісник, а також сульфамідну групу та можуть проявляти біологічні властивості.

Сполуки (**3,4**) з вінілетилловим етером при кімнатній температурі не реагують. Реакція відбу-

вається при температурі 100-120°C в толуолі у присутності незначної кількості гідрокінону (для запобігання полімеризації вінілетилового етеру) і приводить до утворення 3,4-дигідро-2H-піранів (**11,12**) з виходами 60-64% (схема 6, табл. 7). Спроби ввести в циклізацію енамінокетони (**5,7**) успіхом не увінчалися — навіть при тривалому нагріванні основним компонентом у реакційній масі залишається вихідний енамінон та продукти розкладання.

Час реакцій сполук (**3,4**) з вінілетилловим етером складав від 4 до 16 год в залежності від субстрату. Так, наприклад, сульфаміди повільніше вступають у реакцію циклізації та потребують більш тривалого нагрівання. Контроль за перебігом реакції зручно вести за допомогою спектроскопії ЯМР <sup>19</sup>F. Через 2-3 год у спектрі спостерігається поява сигналів продуктів. Нагрівання продовжують до зникнення сигналів вихідних сполук. У спектрах ЯМР <sup>19</sup>F реакційної маси після завершення реакції як у випадку сульфонів, так і сульфамідів присутні сигнали двох продуктів з інтенсивностями приблизно 1:0.6. Після випарювання розчинника з реакційної маси отриманий жир очищали колонковою хроматографією, що дозволило розділити продукти реакції, виділити їх в індивідуальному стані та охарактеризувати.

У випадку несиметричної будови субстратів реакції Дільса-Альдера (олефіну і дієну) гетероциклізації можуть проходити неселективно з утворенням двох регіоізомерів, а в нашому випадку також з утворенням двох діастереомерів, оскільки молекули продуктів реакції містять два хіральні атоми вуглецю. Дослідження спектрів ЯМР отриманих сполук (табл. 8) дозволило однозначно встановити їх будову і показати, що циклоприєднання

Параметри спектрів ЯМР 3,4-дигідро-2Н-піранів (11,12)

Сполука, №	Спектри ЯМР $^1\text{H}$ та $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ , м.ч.	Спектр ЯМР $^{19}\text{F}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ , м.ч.
11a	<p>Мажорний ізомер: 7.90 і 7.29 д.д (4Н, <math>\text{C}_6\text{H}_4</math>, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 5.33 д.д (1Н, Н-2, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.8 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.4 Гц), 4.62 м (1Н, Н-4), <math>\delta_{\text{A}}</math> 3.70 та <math>\delta_{\text{B}}</math> 3.84 АВХз д.кв (2Н, ОСНАВ-СНз, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 10.3 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 3.42 с (3Н, ОСНз), 2.43 д.д.д (1Н, Н-3, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 14.8 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.8 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.8 Гц), 2.41 с (3Н, СНз), 2.10 д.д.д (1Н, Н-3, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 14.8 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 5.7 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.4 Гц), 1.20 т (3Н, СНз, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц); ЯМР <math>^{13}\text{C}</math>: 149.45 кв (С-6, <math>^2\text{J}_{\text{CF}}</math> 38.5 Гц), 144.14 (<math>\text{C}_{\text{Ar}}</math>), 139.62 (<math>\text{C}_{\text{Ar}}</math>), 127.77 (<math>\text{C}_{\text{HAr}}</math>), 129.40 (<math>\text{C}_{\text{HAr}}</math>), 121.89 кв (С-5, <math>^3\text{J}_{\text{CF}}</math> 1.5 Гц), 118.50 кв (<math>\text{CF}_3</math>, <math>\text{J}_{\text{CF}}</math> 277.0 Гц), 98.98 (С-2), 69.14 (С-4), 66.02 (<math>\text{C}_2\text{H}_2\text{CH}_3</math>), 57.05 (ОСНз), 30.61 (С-3), 21.63 (СНз), 14.89 (<math>\text{C}_2\text{H}_3\text{CH}_2</math>);</p> <p>Міночний ізомер: 7.85 і 7.29 д.д (4Н, <math>\text{C}_6\text{H}_4</math>, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 5.15 д.д (1Н, Н-2, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 10.3 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 2.2 Гц), 4.62 м (1Н, Н-4), <math>\delta_{\text{A}}</math> 3.68 і <math>\delta_{\text{B}}</math> 4.00 АВХз д.кв (2Н, ОСНАВ-СНз, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 10.3 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 3.45 с (3Н, ОСНз), 2.42 с (3Н, СНз), 2.39 д.д.д (1Н, Н-3, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 14.4 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 2.8 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 2.2 Гц), 1.78 д.д.д (1Нах, Н-3, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 14.4 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 10.3 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.7 Гц), 1.20 т (3Н, СНз, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц); ЯМР <math>^{13}\text{C}</math>: 148.83 кв (С-6, <math>^2\text{J}_{\text{CF}}</math> 38.5 Гц), 144.00 (<math>\text{C}_{\text{Ar}}</math>), 139.64 (<math>\text{C}_{\text{Ar}}</math>), 129.34 (<math>\text{C}_{\text{HAr}}</math>), 127.72 (<math>\text{C}_{\text{HAr}}</math>), 120.16 кв (С-5, <math>^3\text{J}_{\text{CF}}</math> 1.5 Гц), 118.21 кв (<math>\text{CF}_3</math>, <math>\text{J}_{\text{CF}}</math> 278.0 Гц), 100.23 (С-2), 71.31 (С-4), 66.36 (<math>\text{C}_2\text{H}_2\text{CH}_3</math>), 57.09 (ОСНз), 30.97 (С-3), 21.64 (СНз), 15.04 (<math>\text{C}_2\text{H}_3\text{CH}_2</math>)</p>	<p>Мажорний ізомер: -65.29 с (<math>\text{CF}_3</math>);</p> <p>Міночний ізомер: -65.03 с (<math>\text{CF}_3</math>)</p>
11b	<p>Мажорний ізомер: 7.92 і 7.34 д.д (4Н, <math>\text{C}_6\text{H}_4</math>, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 6.53 т.д (1Н, НСF<sub>2</sub>, <math>^2\text{J}_{\text{HF}}</math> 52.9 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HF}}</math> 11.5 Гц), 5.25 д.д (1Н, Н-2, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 4.0 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.1 Гц), 4.62 м (1Н, Н-4), <math>\delta_{\text{A}}</math> 3.65 і <math>\delta_{\text{B}}</math> 3.86 АВХз д.кв (2Н, ОСНАВ-СНз, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 10.3 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 3.40 с (3Н, ОСНз), 2.43 с (3Н, СНз), 2.35 д.д.д (1Н, Н-3, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 14.6 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 4.0 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.1 Гц), 2.15 д.д.д (1Н, Н-3, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 14.6 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 5.2 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.1 Гц), 1.21 (3Н, СНз, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц);</p> <p>Міночний ізомер: 7.89 і 7.30 д.д (4Н, <math>\text{C}_6\text{H}_4</math>, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 6.50 т.д (1Н, <math>^2\text{J}_{\text{HF}}</math> 53.5 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HF}}</math> 10.0 Гц, НСF<sub>2</sub>), 5.14 д.д (1Н, Н-2, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 10.0 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 2.2 Гц), 4.62 м (1Н, Н-4), <math>\delta_{\text{A}}</math> 3.67 і <math>\delta_{\text{B}}</math> 3.98 АВХз д.кв (2Н, ОСНАВ-СНз, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 10.3 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 3.40 с (3Н, ОСНз), 2.42 с (3Н, СНз), 2.37 д.д.д (1Н, Н-3, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 14.4 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.6 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 2.2 Гц), 1.78 д.д.д (1Нах, Н-3, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 14.4 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 10.0 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.7 Гц), 1.21 т (3Н, СНз, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц)</p>	<p>Мажорний ізомер: -109.75 д.д (1F, CF<sub>A</sub>, J<sub>AB</sub> 274.0 Гц, J<sub>FB</sub> 11.5 Гц), -126.83 д.д.д (1F, CF<sub>B</sub>, J<sub>AB</sub> 274.0 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{FH}}</math> 11.5 Гц, J<sub>FF</sub> 8.5 Гц), -138.53 АВ м (2F, НСF<sub>2</sub>, J<sub>AB</sub> 300.0 Гц, <math>^2\text{J}_{\text{FH}}</math> 52.9 Гц, J<sub>FF</sub> 8.5 Гц);</p> <p>Міночний ізомер: -111.91 д.д (1F, CF<sub>A</sub>, J<sub>AB</sub> 275.0 Гц, J<sub>FB</sub> 10.0 Гц), -124.37 д.д.д (1F, CF<sub>B</sub>, J<sub>AB</sub> 274.0 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{FH}}</math> 10.0 Гц, J<sub>FF</sub> 12.0 Гц), -138.84 АВ м (2F, НСF<sub>2</sub>, J<sub>AB</sub> 301.0 Гц, <math>^2\text{J}_{\text{FH}}</math> 53.5 Гц, J<sub>FF</sub> 12.0 Гц)</p>
12a	<p>Мажорний ізомер: 5.30 д.д. (1Н, Н-2, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.2 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 2.8 Гц), 4.33 м (1Н, Н-4), <math>\delta_{\text{A}}</math> 3.69 і <math>\delta_{\text{B}}</math> 3.86 АВХз д.кв (2Н, ОСНАВ-СНз, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 10.3 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 3.43 с (3Н, ОСНз), 3.36 кв (4Н, 2СН<sub>2</sub>, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 2.43 д.д.д (1Н, Н-3, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 14.4 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.2 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 2.8 Гц), 1.99 д.д.д (1Н, Н-3, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 14.4 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 5.6 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.2 Гц), 1.23 т (6Н, 2СН<sub>3</sub>, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц) 1.20 т (3Н, СНз, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц);</p> <p>Міночний ізомер: 5.16 д.д (1Н, Н-2, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 10.6 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 2.8 Гц), 4.33 м (1Н, Н-4), <math>\delta_{\text{A}}</math> 3.66 і <math>\delta_{\text{B}}</math> 4.02 АВХз д.кв (2Н, ОСНАВ-СНз, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 10.3 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 3.43 с (3Н, ОСНз), 3.36 кв (4Н, 2СН<sub>2</sub>, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 2.31 д.д.д (1Н, Н-3, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 14.4 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 2.8 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 2.8 Гц), 1.73 д.д.д (1Нах, Н-3, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 14.4 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 10.6 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.8 Гц), 1.23 т (6Н, 2СН<sub>3</sub>, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 1.20 т (3Н, СНз, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц)</p>	<p>Мажорний ізомер: -65.46 с (<math>\text{CF}_3</math>);</p> <p>Міночний ізомер: -65.78 с (<math>\text{CF}_3</math>)</p>
12b	<p>Мажорний ізомер: 6.49 т.д (1Н, НСF<sub>2</sub>, <math>^2\text{J}_{\text{HF}}</math> 53.0 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HF}}</math> 11.0 Гц), 5.21 д.д (1Н, Н-2, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.8 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.4 Гц), 4.34 м (1Н, Н-4), <math>\delta_{\text{A}}</math> 3.68 і <math>\delta_{\text{B}}</math> 3.86 АВХз д.кв (2Н, ОСНАВ-СНз, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 10.3 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 3.40 с (3Н, ОСНз), 3.36 кв (4Н, 2СН<sub>2</sub>, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 2.34 д.д.д (1Н, Н-3, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 14.5 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.8 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 4.0 Гц), 2.03 д.д.д (1Н, Н-3, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 14.5 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 5.8 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.4 Гц), 1.22 т (6Н, 2СН<sub>3</sub>, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 1.19 т (3Н, СНз, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц);</p> <p>Міночний ізомер: 6.43 т.д (1Н, НСF<sub>2</sub>, <math>^2\text{J}_{\text{HF}}</math> 53.5 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HF}}</math> 12.0 Гц), 5.14 д.д (1Н, Н-2, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 10.0 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 2.6 Гц), 4.33 м (1Н, Н-4), <math>\delta_{\text{A}}</math> 3.64 і <math>\delta_{\text{B}}</math> 3.98 АВХз д.кв (2Н, ОСНАВ-СНз, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 10.3 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 3.43 с (3Н, ОСНз), 3.36 кв (4Н, 2СН<sub>2</sub>, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 2.29 д.д.д (1Н, Н-3, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 14.4 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 2.6 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 2.8 Гц), 1.72 д.д.д (1Нах, Н-3, <math>^2\text{J}_{\text{HH}}</math> 14.4 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 10.0 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 3.8 Гц), 1.23 т (6Н, 2СН<sub>3</sub>, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц), 1.20 т (3Н, СНз, <math>^3\text{J}_{\text{HH}}</math> 7.2 Гц)</p>	<p>Мажорний ізомер: -108.35 д.д (1F, CF<sub>A</sub>, J<sub>AB</sub> 272.0 Гц, J<sub>FB</sub> 13.5 Гц), -121.57 д.д.д (1F, CF<sub>B</sub>, J<sub>AB</sub> 274.0 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{FH}}</math> 11.0 Гц, J<sub>FF</sub> 8.5 Гц), -137.09 АВ м (2F, НСF<sub>2</sub>, J<sub>AB</sub> 302.0 Гц, <math>^2\text{J}_{\text{FH}}</math> 53.0 Гц, J<sub>FF</sub> 8.5 Гц);</p> <p>Міночний ізомер: -111.84 д.д (1F, CF<sub>A</sub>, J<sub>AB</sub> 275.0 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{FH}}</math> 12.0 Гц), -124.61 д.д.д (1F, CF<sub>B</sub>, J<sub>AB</sub> 275.0 Гц, <math>^3\text{J}_{\text{FH}}</math> 12.0 Гц, J<sub>FF</sub> 8.5 Гц), -137.62 АВ м (2F, НСF<sub>2</sub>, J<sub>AB</sub> 299.0 Гц, <math>^2\text{J}_{\text{FH}}</math> 53.5 Гц, J<sub>FF</sub> 8.5 Гц)</p>

проходить регіоселективно, хоча і не стереоселективно.

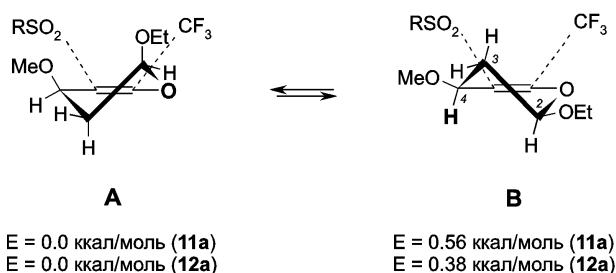
Підтвердженням утворення 2,4-діалкокси-дигідропіранової структури, а не ізомерної їй 3,4-діалкоксидигідропіранової (**11A**), є прояв ацетального протону Н-2 сполук (**11,12**) у вигляді дублету дублетів у спектрах ПМР при 5.21÷5.33 м.ч. та 5.14÷5.16 м.ч. відповідно для мажорного та міночного ізомерів та наявність у спектрах ПМР системи АВМХ фрагменту —О—СН—СН<sub>2</sub>—СН—О—,

що в цілому характерне для подібних заміщених піранів [16, 17].

Стеричну будову ізомерів отриманих нами піранів ми визначали, ґрунтуючись на даних спектроскопії ПМР. Дигідропірановий фрагмент існує у формі *напівкрісла*, яке швидко інвертує [16]. Можливі конформаційні структури ізомерів піранів (**11,12**) представлені на схемах 7, 8, де **A** і **B** — ізомери з *цис* положенням алкокси груп, а **C** і **D** — ізомери з *транс* положенням алкокси груп.



*Цис* (OMe — OEt) ізомери:



*Транс* (OMe — OEt) ізомери:

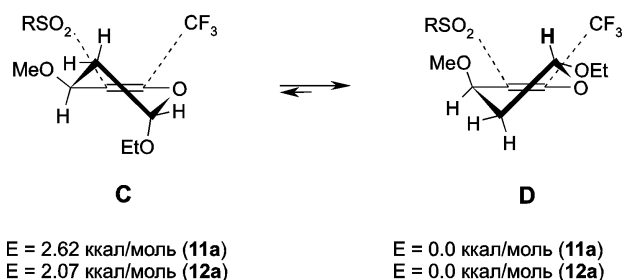


Схема 7. Конформації та конформаційні енергії 3,4-дигідро-2H-піранів (11,12).

Основною особливістю спектрів ПМР сполук (**11,12**), що реєструвалися при кімнатній температурі, є наявність сигналу протону H-2 ацетального фрагменту —O—CH—OEt мінорних ізомерів як дублету дублетів з константами спінової взаємодії з аксіальним протоном H-3, рівними 10.0±10.6 Гц, а з екваторіальним — 2.2±2.8 Гц. Це свідчить про екваторіальне положення етоксигрупи, тобто мінорному ізомеру можуть відповідати конформації **B, D**. В той же час у випадку реалізації конформації **B** з *псевдо*-екваторіальним положенням OMe групи для сигналу аксіального протону H-3 повинна була б бути наявною ще одна діаксіальна константа такого ж порядку (~10 Гц), тоді як у спектрах ПМР спостерігаються константи  $J(\text{H}3-\text{H}4)=3.7\pm 3.8$  Гц. Саме тому для мінорного ізомера більш вірогідною є конформація **D** з *псевдо*-аксіальним положенням метокси групи і, отже, з *транс* положенням алкокси замісників. Таким чином, для мажорних ізомерів мають розглядатися конформації з *цис* розташуванням алкокси груп, а саме структури **A** і **B**. Дані спектрів ПМР, зокрема величини констант спінової взаємодії протонів піранового циклу, не дозволяють зробити однозначний вибір на користь однієї з цих конформацій. Проте константи  $^3J(\text{H}-\text{H})$  одного з метиленових протонів H-3 фрагменту —O—C<sup>2</sup>H—C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>—C<sup>4</sup>H—O-, які приймають значення 5.2±5.8 Гц, можуть свідчити про усереднення *транс*-діаксіальних і *цис*-діекваторіальних констант  $^3J(\text{H}3-\text{H}4)$ , що спостерігається при швидкій інверсії конформера **A** в **B**, тобто в спектрах ЯМР при кімнатній температурі фіксується рівноважна суміш конформерів з порівнянною заселеністю. Віднесення

мажорних ізомерів сполук (**11,12**) до циклів з *цис* розташуванням алкокси груп (конформери **A, B**) знаходиться у відповідності з літературними даними [15, 18], згідно з якими подібні реакції гетеродільса-Альдера перебігають з високою *ендо*-селективністю та утворенням піранів переважно з *цис* розташуванням алкокси груп.

Конформаційні рівноваги, представлені на схемі 7, ми дослідили методом квантової хімії на прикладі сполук (**11a**) та (**12a**) з повною оптимізацією геометрії (RI-BP86/TZVP/COSMO). Структури з найнижчими повними енергіями *цис*- і *транс*-ізомерів були попарно взяті для порівняння. Конформери *цис*-ізомерів **A** і **B** як для сульфону (**11a**), так і для сульфаміду (**12a**) виявилися приблизно однаковими за енергією (0.4±0.6 ккал/моль), що свідчить про їх однакову заселеність. У випадку *транс*-ізомерів **C** і **D** різниця в енергіях складає 2.0±2.6 ккал/моль, що свідчить про зміщення конформаційної рівноваги в бік конформера **D**. Таким чином, дані розрахунків цілком підтверджують наші припущення щодо стереохімії сполук (**11,12**), зроблені при вивченні їх ПМР спектрів.

#### Експериментальна частина

Спектри ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F та <sup>13</sup>C вимірювали на спектрометрах Varian VXR-300 (300 МГц), Gemini-200 (188 МГц) та Bruker Avance 400 (100.6 МГц) відповідно. Хімічні зсуви наведені відносно внутрішніх стандартів — тетраметилсилану ( $\delta_{\text{H}}$  і  $\delta_{\text{C}}$  0.00 м.ч.) та гексафторобензолу ( $\delta_{\text{F}}$  —162.9 м.ч. відносно CCl<sub>3</sub>F). ІЧ-спектри реєстрували на приладі UR-20 MIDAC Corporation Spectrafile. Хромато-мас-спектри отримані на приладі Agilent 1100\LC\MSD SL (спосіб іонізації — хімічна іонізація при атмосферному тиску, АРСІ). Квантово-хімічні розрахунки виконані за допомогою програмного пакету ORCA [19]. Для всіх структур виконувалась повна оптимізація геометрії в наближенні RI [20, 21] з використанням DFT-функціоналу BP86 [22, 23] та базисних наборів TZVP [24]. Ефекти розчинника (CHCl<sub>3</sub>) моделювалися за допомогою сольватаційної моделі COSMO [25]. Температури плавлення визначались на столику Voetius. Для колонкової хроматографії використовували силікагель марки Merck 60. ТШХ проводили на пластинках Silufol UV-254 з проявленням парами йоду. Контроль за перебігом реакцій проводили методом спектроскопії ЯМР <sup>19</sup>F. Розчинники були попередньо абсолютизовані за стандартними методиками.

**$\beta$ -Поліфтороалкіл- $\beta$ -кетосульфони (1)** (загальна методика) (табл. 1, 2). До розчину метил-*пара*-толілсульфону (0,1 Моль) у сухому ТГФ (150 мл) в середовищі аргону при 0°C та перемішуванні додають порціями NaN (0,15 Моль, 60% дисперсія у олії). Суспензію, що утворюється, перемішують при 0°C протягом 10 хв та додають по краплях метиловий або етиловий естер поліфтороалканкарбонової кислоти (0,15 Моль). Через

2 год кип'ятіння реакційної суміші зі зворотним холодильником розчин, що утворюється, виливають після охолодження в 250 мл водного насиченого розчину NaCl, підкисленого розведеною HCl. Продукт екстрагують діетиловим етером, органічні витяжки промивають водою та сушать над MgSO<sub>4</sub>. Розчинник випарюють до утворення твердого залишку, який перекристалізують з бензолу.

**β-Поліфтороалкіл-β-кетосульфаміди (2)** (загальна методика) (табл. 1, 2). До розчину *N,N*-діетил- або *N,N*-добензил-метансульфаміду (50 ммоль) в сухому ТГФ (150 мл) в середовищі аргону при -78°C та перемішуванні додають *n*-BuLi (1,7 М розчин у гексані, 35,5 мл, 60 ммоль). Температуру реакційної суміші поступово підвищують до -30°C, витримують при перемішуванні протягом 30 хв, а потім знову охолоджують до -78°C та по краплях додають естер поліфтороалканкарбонової кислоти (75 ммоль). Після додавання всієї кількості естеру перемішування продовжують при кімнатній температурі ще 20 год. Після нейтралізації реакційної суміші розведеною HCl додають воду (100 мл), перемішують і органічний шар відділяють. Водний шар додатково екстрагують діетиловим етером, об'єднані органічні витяжки промивають водою, сушать над MgSO<sub>4</sub>, а розчинник випарюють. Залишок перекристалізують з гексану.

**β-Поліфтороалканолівнілові етери (3,4)** (загальна методика) (табл. 3, 4). Суміш 10 ммоль гідрату кетосульфону (1) або сульфаміду (2) та 20 ммоль триметилортоформіату в 30 ммоль оцтового ангідриду кип'ятять зі зворотним холодильником при перемішуванні на протязі від 4 до 13 год. Сполука (3а) кристалізується при охолодженні реакційної суміші і подальшої очистки не потребує. Для виділення сполук (3,4) реакційну суміш випарювали у вакуумі, залишок кристалізували: сполуку (4а) — з етанолу, а сполуки (3b,4b) — з гексану.

**Єнамінони сульфонів (5,6) та сульфамідів (7,8)** (загальна методика) (табл. 5, 6). Суміш 1 ммоль гідрату кетосульфону (1) або сульфаміду (2) та 1 ммоль відповідного аміну або аміду в 6 ммоль триалкілортоформіату кип'ятять зі зворотним холодильником при перемішуванні на протязі від 2 до 7 год. Надлишок ортоформіату упарюють у вакуумі, твердий залишок перекристалізують.

**2-Аміно-5-(*para*-толілсульфоніл)-4-трифторометилпіримідин (9)**. До розчину 1 ммоль 2-трифтороацетилвінілового етеру (3а) в 7 мл ацетонітрилу додають 1 ммоль гідрохлориду гуанідину та 2 ммоль K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Реакційну суміш кип'ятять при перемішуванні протягом 2 год. При охолодженні з розчину випадає осад піримідину (9). Вихід — 68%. Т.пл. — 255-260°C (літ. [4]: 260-262°C). Спектр ПМР (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.ч.: 9.10 с (1H, H-6), 8.43 ш (2H, NH<sub>2</sub>), 7.41 і 7.78 д.д (4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>NH</sub> 8.0 Гц), 2.38 с (3H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.ч.: -64.36 с (CF<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.ч.: 163.74 (C-2), 163.29 (CH-6), 153.32 кв (C-4, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 36.5 Гц), 144.24 (C<sub>Ar</sub>), 138.78 (C<sub>Ar</sub>), 129.92

(CH<sub>Ar</sub>), 127.01 (CH<sub>Ar</sub>), 119.79 (C-5), 119.42 кв (CF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 276.0 Гц), 21.05 (CH<sub>3</sub>).

**4-Гідрокси-5-(*para*-толілсульфоніл)-4-(поліфтороалкіл)-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-они (10a-c)** (загальна методика). Еквімолярну суміш β-поліфтороалканолівнілового етеру (3а,b,4c) та сечовини в ацетонітрилі кип'ятять до розчинення вихідних речовин (2-3 год). При охолодженні з розчину кристалізуються піримідинони (10) у вигляді безбарвних кристалів.

**(10a):** Вихід — 75%. Т.пл. — 184-186°C (з водного етанолу). Спектр ПМР (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.ч.: 10.26 д (1H, NH-1, <sup>3</sup>J<sub>NH</sub> 5.6 Гц), 8.57 с (1H, NH-3), 7.36 і 7.69 д.д (4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>NH</sub> 8.1 Гц), 7.68 м (2H, OH+H-6), 2.38 с (3H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.ч.: 149.27 (C=O), 142.98 (C<sub>Ar</sub>), 141.99 (C-6), 139.76 (C<sub>Ar</sub>), 129.09 (CH<sub>Ar</sub>), 127.30 (CH<sub>Ar</sub>), 122.39 кв (CF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 288.7 Гц), 108.19 (C-5), 81.92 кв (C-4, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 33.5 Гц), 20.84 с (CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.ч.: -81.49 с (CF<sub>3</sub>). MS (*m/z*): 336 (100%). Знайдено, %: C 42.96; H 3.40; N 8.40; S 9.60. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Розраховано, %: C 42.86; H 3.30; N 8.33; S 9.54. М. 336.04.

**(10b):** Вихід — 64%. Т.пл. — 254-256°C (з CH<sub>3</sub>CN). Спектр ПМР (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.ч.: 10.21 д (1H, NH-1, <sup>3</sup>J<sub>NH</sub> 5.9 Гц), 8.29 с (1H, OH), 7.36 і 7.70 д.д (4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>NH</sub> 7.2 Гц), 7.67 д (1H, H-6, <sup>3</sup>J<sub>NH</sub> 5.9 Гц), 7.55 с (1H, NH-3), 6.56 т.т (1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>NH</sub> 52.3 Гц, <sup>3</sup>J<sub>NH</sub> 5.9 Гц), 2.37 с (3H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.ч.: 149.75 (C=O), 143.11 (C<sub>Ar</sub>), 142.28 (C-6), 140.19 (C<sub>Ar</sub>), 129.38 (CH<sub>Ar</sub>), 127.58 (CH<sub>Ar</sub>), 111.45 м (CF<sub>2</sub>), 109.78 т.т (HCF<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> 250.5 Гц, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 29.0 Гц), 108.78 (C-5), 82.98 т (C-4, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> 29.6 Гц), 21.07 (CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.ч.: -127.68 АВ (2F, CF<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>AB</sub> 270.0 Гц), -134.73 АВ м (2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>FB</sub> 52.3 Гц). MS (*m/z*): 368 (100%). Знайдено, %: C 42.50; H 3.37; N 7.70; S 8.79. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Розраховано, %: C 42.39; H 3.28; N 7.61; S 8.71. М. 368.05.

**(10c):** Вихід — 60%. Т.пл. — 179-181°C (з CH<sub>3</sub>CN). Спектр ПМР (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.ч.: 10.04, 8.70, 7.39 ш (3H, 2NH+OH), 7.16 (1H, H-6), 7.08-7.14 м (10H, 2Ph), 4.30 АВ (4H, 2CH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>AB</sub> 15.8 Гц). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м.ч.: -81.64 с (CF<sub>3</sub>). MS (*m/z*): 441 (100%). Знайдено, %: C 51.80; H 4.17; N 9.59; S 7.30. C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S. Розраховано, %: C 51.70; H 4.11; N 9.52; S 7.26. М. 441.10.

**2-Етоксид-4-метокси-5-*para*-толіл-6-поліфтороалкіл-3,4-дигідро-2H-пірани (11) та діетиламідиди 2-етоксид-4-метокси-6-трифторметил-3,4-дигідро-2H-піран-5-сульфонової кислоти (12)** (загальна методика) (табл. 7, 8). Суміш 1 ммоль сполуки (3 або 4), 1.5 ммоль вінілетилового етеру та 3-5 мг гідрокінону у 5 мл толуолу нагрівали в закритій термостійкій скляній ампулі на масляній бані при 100-120°C та перемішуванні на протязі від 4 до 16 год. При нагріванні утворюється розчин, який поступово набуває темно-червоного забарвлення. Закінчення реакції контролювали спектроскопією ЯМР <sup>19</sup>F. Розчинник упарювали, ізомери роз-

діляли колонковою хроматографією на силікагелі. Сполуки (**11,12**) — жовтуваті в'язкі олії.

#### Висновки

1. Показано, що  $\alpha$ -метиленова група  $\beta$ -поліфтороалкіл- $\beta$ -оксосульфонів та  $\beta$ -поліфтороалкіл- $\beta$ -оксосульфамідів перетворюється на ліденову в конденсаціях за участю ортоестерів, що є шляхом до синтезу нових реакційноздатних фторовмісних сульфонів та сульфамідів.

2. Синтезовані  $\beta$ -поліфтороалканоїлвінілові етери в реакціях гетероциклізації з *gem*-діаміносполуками утворюють похідні піримідинів з поліфтороалкільним та сульфонільним або сульфамідним замісниками.

3.  $\beta$ -Поліфтороалканоїлвінілові етери як 1,3-гетеродієни вступають у реакції Дільса-Альдера з вінілетіловим етером з утворенням дигідропіранів, стереохімія яких вивчена методами спектроскопії ПМР та квантової хімії.

#### Література

1. *Simpkins N.S. Sulfones in Organic Synthesis / Ed. J.E. Baldwin. — Oxford: Pergamon Press, 1993.*
2. *Yemets S.V., Bandera Yu.P., Timoshenko V.M., Shermolovich Yu.G. // J. Fluorine Chem. — 2002. — Vol. 115, №2. — P. 175-181.*
3. *Bandera Yu.P., Yemets S.V., Timoshenko V.M. et al. // J. Fluorine Chem. — 2003. — Vol. 123, №2. — P. 197-205.*
4. *Канищев А.С., Бандера Ю.П., Тимошенко В.М. и др. // ХГС. — 2007. — №7. — С. 1052-1058.*
5. *Takahashi M., Kotajima H. // Synlett. — 1990. — №6. — P. 353-354.*
6. *Tsuge H., Okano T., Eguchi S. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. — 1995. — №21. — P. 2761-2766.*
7. *Takahashi M., Mita S. // Synthesis. — 1997. — №8. — P. 866-868.*
8. *Begue J.-P., Bonnet-Delpon D. // Tetrahedron. — 1991. — Vol. 47, №20/21. — P. 3207-3258.*
9. *Jones R.G. // J. Am. Chem. Soc. — 1952. — Vol. 74, №19. — P. 4889-4891.*
10. *Jones R.G. // J. Am. Chem. Soc. — 1951. — Vol. 73, №8. — P. 3684-3686.*
11. *Фрейманис Я.Ф. Химия енаминокетонів, енаминоимінов, енаминотионов. — Рига: Зинатне, 1974. — 276 с.*
12. *The chemistry of sulphones and sulfoxides / Ed. S.Patai, Z.Rappoport, C.Stirling. — Chapter 11. — John Wiley & Sons, 1988. — P. 561-567.*
13. *Тимошенко В.М. Флуоровмісні сіркоорганічні сполуки на основі 1,1-дигідрополіфлуороалкілсульфідів: Автореф. дис. ... докт. хім. наук. — К., 2007. — 36 с.*
14. *Tarasenko K.V., Gerush I.I., Kukhar V.P. // J. Fluorine Chem. — 2007. — Vol. 128, №10. — P. 1264-1270.*
15. *Desimoni G., Tacconi G. // Chem. Rev. — 1975. — Vol. 75, №6. — P. 651-692.*
16. *Desimoni G., Astolfi L., Cambieri M. et al. // Tetrahedron. — 1973. — Vol. 29, №17. — P. 2627-2634.*
17. *Schmidt R.R., Maier M. // Tetrahedron Lett. — 1982. — Vol. 23, №17. — P. 1789-1792.*
18. *Arbore A., Dujardin G., Maignan C. // Eur. J. Org. Chem. — 2003. — №21. — P. 4118-4120.*
19. *Neese F. ORCA — an ab initio, Density Functional and Semiempirical program package, Version 2.7. — University of Bonn, 2009.*
20. *Ahlrichs R., Bar M., Haser M. et al. // Chem Phys. Lett. — 1989. — Vol. 162, №3. — P. 165-169.*
21. *Neese F. // J. Comp. Chem. — 2003. — Vol. 24, №14. — P. 1740-1747.*
22. *Becke A.D. // Phys. Rev. A. — 1988. — Vol. 38, №6. — P. 3098-3100.*
23. *Perdew J.P. // Phys. Rev. B. — 1986. — Vol. 33, №12. — P. 8822-8824.*
24. *Schafer A., Huber C., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. — 1994. — Vol. 100, №8. — P. 5829-5835.*
25. *Sinnecker S., Rajendran A., Klamt A. et al. // J. Phys. Chem. A. — 2006. — Vol. 110, №6. — P. 2235-2245.*

Надійшла до редакції 01.10.2010 р.