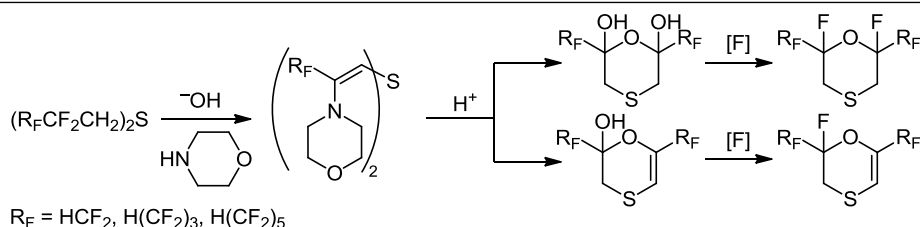


## Синтез новых производных 1,4-оксатиinov, содержащих полифторалкильные заместители в положениях 2 и 6

Ярослав С. Бородкин<sup>1\*</sup>, Юрий Г. Шермолович<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии НАН Украины,  
ул. Мурманская, 5, Киев 02660, Украина; e-mail: ja.borodkin@gmail.com

Поступило 24.07.2020  
Принято 4.09.2020



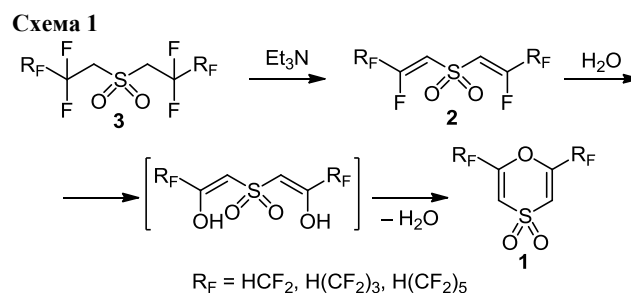
Дегидрофторирование бис(1,1-дигидрополифторалкил)сульфидов гидроксидом лития в среде морфолина происходит контролируемо с образованием бис(енамин)сульфидов нового типа – бис[2-(морфолин-4-ил)полифторалк-1-ен-1-ил]сульфанов, гидролиз и последующее фторирование которых приводит к получению новых фторсодержащих производных 1,4-оксатиinov с двухвалентной серой.

**Ключевые слова:** 1,4-дигидрооксатиины, енамины, 1,4-оксатианы, 1,4-оксатиины, сульфиды, дегидрофторирование.

Синтез фторсодержащих производных гетероциклов различных классов является быстро развивающимся направлением современной фторорганической химии.<sup>1–4</sup> Обусловлено это тем разнообразным влиянием, которое оказывает наличие атомов фтора на биологические свойства молекулы. В то же время количество работ, посвященных синтезу фторсодержащих производных пяти- и шестичленных гетероциклов, существенно отличается для различных классов гетероциклов. В частности, известно лишь несколько примеров производных 1,4-оксатиinov, содержащих атомы фтора или фторалкильные заместители.<sup>5–9</sup> Интерес к соединениям этого класса связан с изучением их биологической активности, в частности возможности их использования в качестве нуклеозидных ингибиторов обратной транскриптазы вируса иммунодефицита человека.<sup>10,11</sup> 1-(1,4-Оксатиан-2-ил)-5-фторурацил (5-FUra) обладает существенной противоопухолевой активностью.<sup>12</sup> Не содержащие фтор производные 1,4-оксатиinov также являются весьма эффективными фунгицидами и пестицидами и активно изучаются.<sup>13a,b</sup> Биологически активные производные оксатиinov были выделены из некоторых растений.<sup>14,15</sup>

Известные методы синтеза фторсодержащих 1,4-оксатиinov основываются на фторировании 1,4-оксатиinov элементарным фтором или трифторидом кобальта<sup>5,6</sup> или на радикальных реакциях 1,4-оксатиinov с учас-

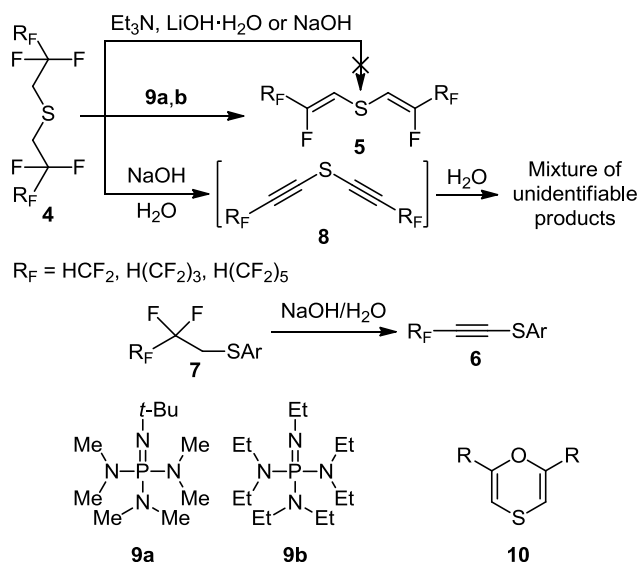
тием фторсодержащих олефинов.<sup>8</sup> Ранее мы показали, что новые типы фторсодержащих производных 4,4-диоксо-1,4-оксатиinov **1** образуются в результате гидролиза дивинилсульфонов **2**, продуктов дегидрофторирования насыщенных бис(1,1-дигидрополифторалкил)сульфонов **3** под действием Et<sub>3</sub>N (схема 1).



В настоящей работе мы исследовали возможность синтеза производных 1,4-оксатиinov, содержащих двухвалентную или четырехвалентную серу, из бис(1,1-дигидрополифторалкил)сульфидов **4**. С целью экспериментальной проверки представленного выше подхода для синтеза 1,4-оксатиinov с атомами серы в низшем валентном состоянии мы исследовали возможность дегидрофторирования бис(1,1-дигидрополифторалкил)сульфидов **4** под действием различных оснований. Оказалось, однако, что сульфиды **4**, в отличие от

сульфонов **3**, не изменяются при действии органических оснований ( $\text{Et}_3\text{N}$ , морфолина, DABCO) или гидроксидов лития или натрия в безводной среде, и получение бис(винил)сульфидов **5** таким образом невозможно. Действие же гидроксидов щелочных металлов на сульфиды **4** в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к образованию сложной смеси продуктов и сопровождается сильным осмолением. Этот результат существенно отличается от полученных нами ранее данных об образовании фторсодержащих ацетиленов **6** при действии водной щелочи на (1,1-дигидрополифторалкил)арилсульфиды **7**<sup>16</sup> (схема 2).

Схема 2

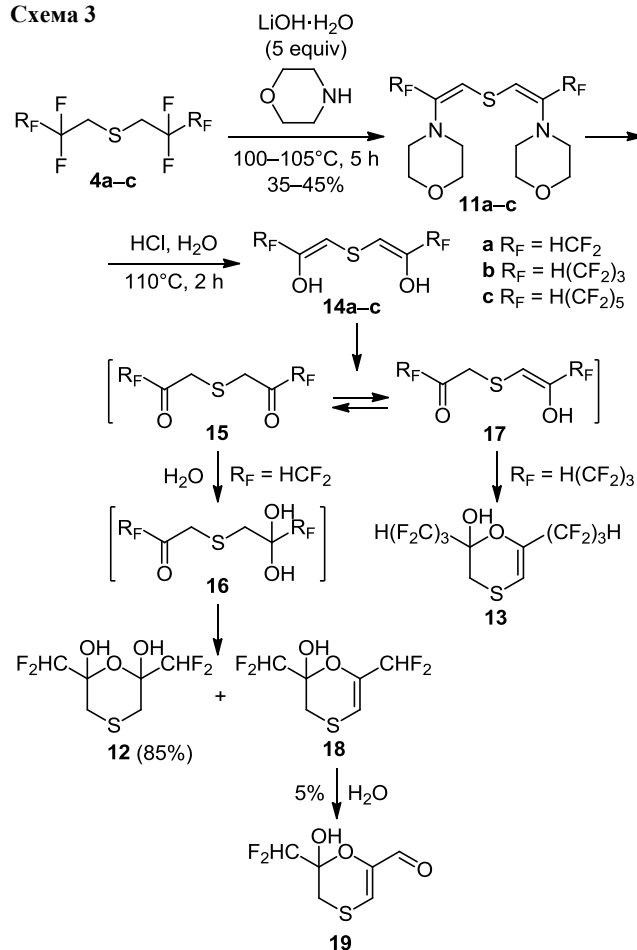


Возможно, в случае бис(полифторалкил)сульфидов **4** при действии сильных неорганических оснований в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  также происходит образование бисацетиленов **8**, однако эти соединения превращаются в смесь продуктов в результате реакции с  $\text{H}_2\text{O}$  или полимеризации (схема 2). Поэтому мы синтезировали дивинилсульфиды **5** разработанным нами ранее методом дегидрофторирования бис(полифторалкил)сульфидов **4** с помощью фосфазосоединений **9a,b**<sup>17</sup> и исследовали реакции их гидролиза. Оказалось, что, в отличие от бис(полифторалкилвинил)сульфидов **2**, сульфиды **5** не изменяются при нагревании с  $\text{H}_2\text{O}$ , то есть нуклеофильная подвижность винильного атома фтора в сульфидах **5** существенно ниже. Таким образом, подход к синтезу оксатиinov **10** с атомом двухвалентной серы, аналогичный синтезу 4,4-диоксо-1,4-оксатиinov **1**, оказался неэффективным.

Альтернативный метод синтеза искомого 1,4-оксатиinov мы обнаружили, исследуя превращения сульфидов **4a-c** под действием  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  в среде морфолина. В этом случае дегидрофторирование происходит контролируемо с образованием бис(енамин)сульфидов **11a-c** (схема 3), а результат их гидролиза определяется в основном размером полифторалкильного заместителя.

Основным продуктом гидролиза бис(енамина) **11a** является насыщенный 1,4-оксатиан-2,6-диол **12**. При

Схема 3



гидролизе бис(енамина) **11b** с более длинными гексафторпропильными заместителями основным продуктом реакции является 2,3-дигидро-1,4-оксатиин-2-ол **13**. Возможно, такой результат связан с некоторым различием в превращениях первоначально образующихся бис(гидрокси)сульфидов **14a-c** под действием  $\text{H}_2\text{O}$ . Соединение **14a** изомеризуется преимущественно в бискетон **15** с последующей гидратацией одной карбонильной группы и циклизацией гидрата **16** в 1,4-оксатиан-2,6-диол **12** (схема 3).

Соединение **13** образуется в результате внутримолекулярной циклизации кетоенола **17**. Возможность замыкания кетоспиртов в оксатиинный цикл предполагалась ранее.<sup>18</sup> Дегидратация диолов с замыканием цикла и образованием оксатиinov рассматривалась в некоторых работах.<sup>19</sup> Следует отметить, что при гидролизе соединения **11a**, по-видимому, также происходит образование незначительного количества дигидрооксатиина **18**, о чем может свидетельствовать наличие в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  реакционной смеси сигналов, близких к сигналам соединения **13** аналогичного строения. Однако при попытке выделения соединения **18** колоночной хроматографией мы получили только продукт его гидролиза, альдегид **19** с незначительным выходом (схема 3).

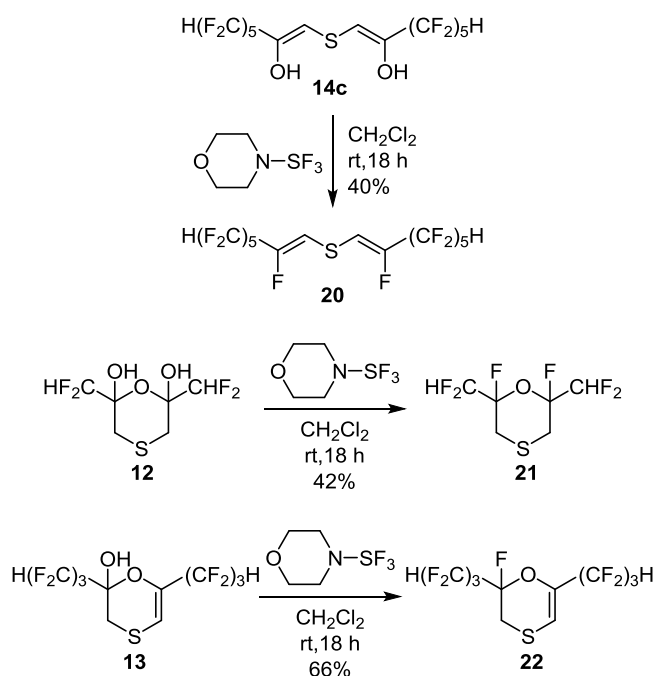
Все полученные таким образом соединения, содержащие гидроксильные группы у третичных атомов

углерода, являются термически достаточно стабильными. Они не изменяются при нагревании до 100°C в течение 1 ч. Образование возможных продуктов дегидратации оксатионов при этом не наблюдается. Длительное нагревание при более высоких температурах приводит к образованию сложной смеси продуктов разложения.

В отличие от приведенных результатов, гидролиз енамина **11c** с еще более длинным полифторалкильным заместителем в аналогичных условиях приводит к образованию только ациклического бис(енола) **14c**, который не превращается в производное оксатиона в условиях, аналогичных образованию гетероциклов **12**, **13**.

Образование бис(гидрокси)дивинилсульфида **14c** подтверждается превращением его в известный дивинилсульфид **20**<sup>17</sup> при действии морфолинотрифторсульфурана (схема 4).

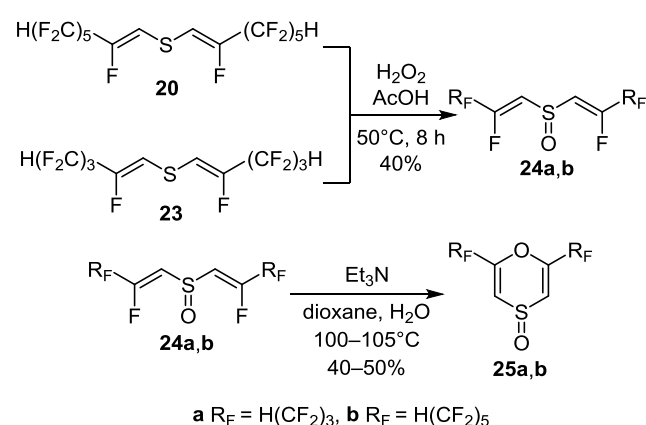
Схема 4



Аналогичная реакция производных оксатиана **12** и дигидрооксатиана **13** приводит только к фторированию гидроксильных групп и получению новых фторсодержащих оксатианов **21**, **22** (схема 4). Образование продуктов дегидратации, что характерно для фторирования гидроксилсодержащих групп при наличии протонов у β-углеродного атома,<sup>20</sup> в данном случае не наблюдается.

Тот факт, что определяющим для образования оксатиинового цикла при гидролизе полученных нами енаминов является валентное состояние атома серы, мы получили при изучении гидролиза дивинилсульфоксидов **24a,b**, полученных окислением сульфидов **20** и **23**. При нагревании этих сульфоксидов в водном диоксане в присутствии Et<sub>3</sub>N единственными продуктами гидролиза являются соответственно 1,4-оксатиины **25a,b** (схема 5).

Схема 5



a R<sub>F</sub> = H(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, b R<sub>F</sub> = H(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>

Таким образом, в настоящей работе предложены методы синтеза новых фторсодержащих производных 1,4-оксатионов с двухвалентной или четырехвалентной серой из бис(1,1-дигидрополифторалкил)сульфидов.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance-400 (400 МГц), внутренний стандарт – ТМС. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C записаны на спектрометре Bruker Avance-500 (126 МГц), химические сдвиги приведены относительно сигналов растворителя: ДМСО-*d*<sub>6</sub> (δ<sub>C</sub> 39.5 м. д.), (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (δ<sub>CD<sub>3</sub></sub> 29.9 м. д., δ<sub>CO</sub> 206.7 м. д.), CDCl<sub>3</sub> (δ<sub>C</sub> 77.2 м. д.). Сигналы ядер углерода отнесены с помощью метода АРТ. Спектры ЯМР <sup>19</sup>F зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance-400 (377 МГц), внутренний стандарт – C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> (δ<sub>F</sub> –162.90 м. д.). Масс-спектры HPLC/MS записаны на приборе Agilent 1100, оснащенный диодно-матричным и масс-селективным детектором Agilent LC/MSD SL (ионизация электрораспылением при атмосферном давлении, 70 эВ). Масс-спектры GC/MS записаны на приборе Hewlett-Packard 5890/5972 (ионизация ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен в аналитической лаборатории Института органической химии НАН Украины методом экспресс-гравиметрии (С, Н), методом сжигания по Шенигеру (S) и методом Дюма–Прегля (N). Температуры плавления определены на столике Voetius. Для колоночной хроматографии (диаметр колонки 2 см, длина колонки: 30 см) использован силикагель Merck 60 (70–230 мкм). Для тонкослойной хроматографии использованы пластины Macherey-Nagel, Polygram® Sil G/UV254.

Все растворители предварительно высушены и перегнаны согласно стандартным методикам. Соединение **23** получено по описанной ранее методике.<sup>17</sup>

**Получение бис(енамин)сульфидов 11a–c** (общая методика). К раствору 10 ммоль сульфида **4a–c** в 7 мл морфолина присыпают 21 мг (50 ммоль) LiOH·H<sub>2</sub>O. Суспензию перемешивают в течение 5 ч при температуре 100–105°C в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, фильтруют и промывают на фильтре 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Метиленовый раствор промывают 10 мл H<sub>2</sub>O, а затем

10 мл 10% водного раствора HCl, затем снова H<sub>2</sub>O. Органическую фазу сушат над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтруют и упаривают досуха. Остаток кристаллизуют из гексана.

**Бис[2-(морфолин-4-ил)-3,3-дифторпроп-1-ен-1-ил]-сульфан (11a)**. Выход 1.4 г (40%), коричневатый порошок, т. пл. 102–103°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 3.03 (8H, т, J = 4.0, 4CH<sub>2</sub>); 3.75 (8H, т, J = 4.0, 4CH<sub>2</sub>); 6.07 (2H, т, J = 56.0, 2CHF<sub>2</sub>); 6.12 (2H, т, J = 2.0, 2CH=). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 49.7 (с, CH<sub>2</sub>); 67.3 (с, CH<sub>2</sub>); 113.9 (т, J = 241.6, CHF<sub>2</sub>); 121.0 (т, J = 12.0, CH=); 137.9 (т, J = 20.0, CHF<sub>2</sub>C). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): –113.19 (4F, д, J = 56.0, 2CHF<sub>2</sub>). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 356 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 47.00; Н 5.48; N 7.72; S 8.92. C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 47.18; Н 5.66; N 7.86; S 9.00.

**Бис[2-(морфолин-4-ил)-3,3,4,4,5,5-гексафторпроп-1-ен-1-ил]сульфан (11b)**. Выход 2.5 г (45%), белый порошок, т. пл. 122–124°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 3.02 (8H, т, J = 4.0, 4CH<sub>2</sub>); 3.74 (8H, т, J = 4.4, 4CH<sub>2</sub>); 6.07 (2H, т, J = 52.6, J = 5.6, 2CHF<sub>2</sub>); 6.60 (2H, с, 2CH=). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 49.9 (с, CH<sub>2</sub>); 67.5 (с, CH<sub>2</sub>); 107.9 (т, т, J = 251.6, J = 32.9, CHF<sub>2</sub>); 114.8 (т, т, J = 257.8, J = 33.5, CF<sub>2</sub>); 128.9 (т, J = 6.9, CH=); 133.0 (т, J = 23.3, CF<sub>2</sub>C). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): –137.71 (4F, д, J = 52.6, 2CHF<sub>2</sub>); –130.07 (4F, с, 2CF<sub>2</sub>); –110.00 (4F, с, 2CF<sub>2</sub>). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 557 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 38.59; Н 3.40; N 5.00; S 5.77. C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 38.86; Н 3.62; N 5.03; S 5.76.

**Бис[2-(морфолин-4-ил)-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-декафторгепт-1-ен-1-ил]сульфан (11c)**. Выход 2.6 г (35%), белый порошок, т. пл. 60–61°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 2.99 (8H, т, J = 4.4, 4CH<sub>2</sub>); 3.74 (8H, т, J = 4.8, 4CH<sub>2</sub>); 6.05 (2H, т, т, J = 52.0, J = 5.2, 2CHF<sub>2</sub>); 6.58 (2H, с, 2 CH=). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 50.0 (с, CH<sub>2</sub>); 67.6 (с, CH<sub>2</sub>); 107.8 (д. т, J = 251.6, J = 8.8, CHF<sub>2</sub>); 108.5–112.6 (м, CF<sub>2</sub>) 115.0 (т, т, J = 261.0, J = 34.0, CF<sub>2</sub>); 128.5 (т, J = 6.6, CH=); 134.1 (т, J = 23.3, CF<sub>2</sub>C). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): –138.19 (4F, д, J = 52.0, 2CHF<sub>2</sub>); –130.74 (4F, с, 2CF<sub>2</sub>); –124.41 (4F, с, 2CF<sub>2</sub>); –117.79 (4F, с, 2CF<sub>2</sub>); –108.00 (4F, с, 2CF<sub>2</sub>). Найдено, %: С 34.86; Н 2.60; N 3.30; S 4.15. C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>F<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 34.93; Н 2.67; N 3.70; S 4.24.

**Получение соединений 12, 13, 14с, 19 гидролизом бис(енамин)сульфидов 11а–с** (общая методика). В 10 мл диоксана растворяют 3.6 ммоль енамина 11а–с и добавляют 3.7 мл 10% водного раствора HCl. Перемешивают при 110°C в течение 2 ч. Затем реакционную смесь упаривают при пониженном давлении 10–20 мм рт. ст., а остаток растворяют в 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Дихлорметановый раствор промывают H<sub>2</sub>O (2 × 10 мл). Органический слой сушат над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтруют и упаривают при пониженном давлении 10–20 мм рт. ст.

**2,6-Бис(диформетил)-1,4-оксатин-2,6-диол (12)** получают из бис(енамина) 11а, очищают с использованием колоночной хроматографии, элюент EtOAc–

гексан, 4:6, R<sub>f</sub> 0.77. Выход 0.7 г (85%), желтое масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 2.99 (2H, д, J = 14.0, 2CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>); 2.62 (2H, д, J = 14.0, 2CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>); 3.71 (2H, с, 2OH); 6.07 (2H, т, J = 55.0, 2CHF<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 29.2 (с, CH<sub>2</sub>); 92.5 (т, J = 25.7, CHF<sub>2</sub>C); 112.9 (т, J = 250.0, CHF<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): –138.21 (2F, д, д, J = 285.0, J = 55.0, CHF<sub>2</sub>); –135.64 (2F, д, д, J = 285.0, J = 55.0, CHF<sub>2</sub>). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 218 [M–H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 30.22; Н 3.32; S 13.49. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>F<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 30.51; Н 3.41; S 13.57.

**2,6-Бис(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-2,3-дигидро-1,4-оксатин-2-ол (13)** получают из бис(енамина) 11b, очищают с использованием колоночной хроматографии, элюент МТБЭ–гексан, 1:1, R<sub>f</sub> 0.62. Выход 0.7 г (46%), желтое масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 3.07 (1H, д, J = 12.0, CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>); 3.12 (1H, д, J = 12.0, CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>); 4.22 (1H, с, OH); 5.98 (1H, т, т, J = 52.4, J = 5.6, CHF<sub>2</sub>); 6.10 (1H, д, J = 4.0, CH); 6.20 (1H, т, т, J = 52.4, J = 6.8, CHF<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 27.8 (с, CH<sub>2</sub>); 91.9 (т, J = 30.4, COH); 100.7 (т, J = 6.6, CH); 107.8 (т, т, J = 253.9, J = 31.6, CHF<sub>2</sub>); 108.7–114.9 (м, CF<sub>2</sub>); 136.1 (т, J = 28.7, CF<sub>2</sub>C). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): –138.72±–138.00 (4F, м, 2CHF<sub>2</sub>); –132.31 (1F, д, J = 289.52, CF<sub>A</sub>F<sub>B</sub>); –131.67 (2F, с, CF<sub>2</sub>); –129.34 (1F, д, J = 289.52, CF<sub>A</sub>F<sub>B</sub>); –128.10 (1F, д, J = 282.0, CF<sub>A</sub>F<sub>B</sub>); –125.56 (1F, д, J = 282.0, CF<sub>A</sub>F<sub>B</sub>); –120.19 (1F, д, J = 280.0, CF<sub>A</sub>F<sub>B</sub>); –117.95 (1F, д, J = 298.0, CF<sub>A</sub>F<sub>B</sub>). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 419 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 28.56; Н 1.40; S 7.55. C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>F<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 28.72; Н 1.45; S 7.67.

**1,1'-Сульфандиилбис(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-декафторгепт-1-ен-2-ол) (14с)** получают из бис(енамина) 11с. Выход 1.0 г (46%), бесцветная вязкая жидкость. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 3.95 (2H, с, 2OH); 6.04 (2H, т, т, J = 52.0, J = 5.2, 2CHF<sub>2</sub>); 6.39 (2H, д, J = 30.4, 2CH). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): –138.28±–137.98 (4F, м, 2CHF<sub>2</sub>); –130.75±–130.49 (4F, м, 2CF<sub>2</sub>); –124.72±–124.57 (4F, м, 2CF<sub>2</sub>); –124.74±–124.34 (4F, м, 2CF<sub>2</sub>); –117.92±–117.22 (4F, м, 2CF<sub>2</sub>). Найдено, %: С 27.16; Н 0.95; S 5.09. C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>F<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 27.20; Н 0.98; S 5.19.

**6-(Диформетил)-6-гидрокси-5,6-дигидро-1,4-оксатин-2-альдегид (19)** получают из бис(енамина) 11а, очищают с использованием колоночной хроматографии, элюент EtOAc–гексан, 4:6, R<sub>f</sub> 0.53. Выход 35 мг (5%), желтое масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), δ, м. д. (J, Гц): 2.86 (1H, д, J = 12.8, CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>); 2.95 (1H, д, J = 12.8, CH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>); 3.07 (1H, уш. с, OH); 5.85 (1H, т, J = 54.0, CHF<sub>2</sub>); 6.79 (1H, с, CH=); 8.88 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), δ, м. д. (J, Гц): 26.6 (с, CH<sub>2</sub>); 90.3 (т, J = 25.8, CHF<sub>2</sub>C); 113.5 (т, J = 247.8, CHF<sub>2</sub>); 121.7 (с, CH); 146.4 (с, CHO); 182.0 (с, CHO). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), δ, м. д. (J, Гц): –135.18 (1F, д, д, J = 285.0, J = 54.0, CHF<sub>A</sub>F<sub>B</sub>); –132.73 (1F, д, д, J = 285.0, J = 54.0, CHF<sub>A</sub>F<sub>B</sub>). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 197 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 36.62; Н 3.00; S 16.35. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 36.74; Н 3.08; S 16.34.

**Получение соединений 20–22 фторированием соединений 14с, 12, 13 с использованием морфолинотрифторсульфурана** (общая методика). В 5 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  растворяют 0.3 ммоль енола **12**, **13**, **14с**, и в атмосфере аргона порциями добавляют 1.2 ммоль морфолинотрифторсульфурана. Перемешивают при комнатной температуре в течение 18 ч. Затем раствор разбавляют 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и промывают 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , затем 10 мл 10% раствора  $\text{NaHCO}_3$  и снова 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Органический слой отделяют, сушат на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , фильтруют и упаривают при пониженном давлении 10–20 мм рт. ст.

**Бис(2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ундекафторгепта-1-ен-1-ил)-сульфан (20)** очищают с использованием колоночной хроматографии, элюент  $\text{EtOAc}$ –гексан, 1:9,  $R_f$  0.6. Выход 75 мг (40%), оранжевое масло. Спектральные характеристики совпадают с описанными ранее.<sup>17</sup>

**2,6-Бис(диформетил)-2,6-дифтор-1,4-оксатин (21)** очищают с использованием колоночной хроматографии, элюент МТБЭ–гексан, 7:3,  $R_f$  0.85. Выход 32 мг (42%), желтое масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.94–3.28 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 5.68 (2H, т,  $J = 56.0$ ,  $2\text{CHF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 25.3 (д,  $J = 28.3$ ,  $\text{CH}_2$ ); 103.7 (д. д. д,  $J = 29.3$ ,  $J = 80.8$ ,  $J = 238.4$ ,  $\text{CHF}_2\text{C}$ ); 111.1 (д. т,  $J = 39.4$ ,  $J = 251.5$ ,  $\text{CHF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): –138.38 (2F, д. д,  $J = 293.3$ ,  $J = 56.4$ ,  $\text{CHF}_{2\text{A}}$ ); –134.45 (2F, д. д,  $J = 293.3$ ,  $J = 56.4$ ,  $\text{CHF}_{2\text{B}}$ ); –119.65 (2F, д,  $J = 33.8$ ,  $2\text{CF}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 240  $[\text{M}]^+$  (100). Найдено, %: С 29.98; Н 2.48; S 13.27.  $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_6\text{OS}$ . Вычислено, %: С 30.01; Н 2.52; S 13.35.

**2-Фтор-2,6-бис(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-2,3-дигидро-1,4-оксатин (22)** очищают вымораживанием из гексана. Выход 84 мг (66%), бесцветное масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.08 (1H, д. д,  $J = 24.0$ ,  $J = 8.0$ ,  $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ ); 3.29 (1H, д,  $J = 16.0$ ,  $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ ); 6.03 (2H, к. т,  $J = 88.0$ ,  $J = 37.6$ ,  $J = 5.6$ ,  $2\text{CHF}_2$ ); 6.33 (1H, с, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 24.7 (д,  $J = 30.4$ ,  $\text{CH}_2$ ); 102.6 (д. т,  $J = 241.0$ ,  $J = 31.2$ ,  $\text{CF}_2\text{CF}$ ), 105.0 (т,  $J = 6.3$ , CH); 107.8 (т. т,  $J = 254.1$ ,  $J = 32.0$ ,  $\text{CHF}_2$ ); 108.7–113.0 (м,  $\text{CF}_2$ ); 134.2 (т,  $J = 31.5$ ,  $\text{CF}_2\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): –138.31 (2F, т,  $J = 52.6$ ,  $\text{CHF}_2$ ); –137.96 (2F, д,  $J = 52.6$ ,  $\text{CHF}_2$ ); –131.23 (2F, с,  $\text{CF}_2$ ); –130.61 (2F, с,  $\text{CF}_2$ ); –126.53 (2F, м,  $\text{CF}_2$ ); –119.87–117.58 (2F, м,  $\text{CF}_2$ ); –111.81 (1F, т,  $J = 11.3$ , CF). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 419  $[\text{M}]^+$  (100).

**Получение бис(полифторалкилалкенил)сульфоксидов 24a,b** (общая методика). К раствору 0.42 ммоль бис(полифторалкилвинил)сульфида **20** или **23** в 5 мл ледяной  $\text{AcOH}$  приливают 0.17 мл (1.7 ммоль) 36%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Смесь перемешивают при 50°C в течении 8 ч. Раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют 15 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Выпавшее масло отделяют и очищают вымораживанием из гексана.

**Бис(2,3,3,4,4,5,5-гептафторпент-1-ен-1-ил)сульфоксид (24a)**. Выход 74 мг (40%), желтая вязкая жидкость. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.04 (2H, т. т,  $J = 52.0$ ,  $J = 4.8$ ,  $2\text{CHF}_2$ ); 6.70 (2H, д,  $J = 32.0$ ,  $2\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 107.2–109.6 (м,  $\text{CF}_2$ ); 107.7 (т. т,  $J = 254.5$ ,  $J = 32.8$ ,  $\text{CHF}_2$ ); 120.7–120.9

(м, CH); 151.0 (д. т,  $J = 281.5$ ,  $J = 31.4$ ,  $\text{CF}_2\text{CF}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): –137.69 (4F, д,  $J = 51.9$ ,  $2\text{CHF}_2$ ); –130.34–130.28 (4F, м,  $2\text{CF}_2$ ); –120.61–120.49 (4F, м,  $2\text{CF}_2$ ); –107.99–107.81 (2F, м,  $2\text{CF}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 438  $[\text{M}]^+$  (100). Найдено, %: С 27.36; Н 0.88; S 7.28.  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{F}_{14}\text{OS}$ . Вычислено, %: С 27.41; Н 0.92; S 7.32.

**Бис(2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ундекафторгепт-1-ен-1-ил)-сульфоксид (24b)**. Выход 0.1 г (40%), бесцветная вязкая жидкость. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.17 (2H, т. т,  $J = 50.0$ ,  $J = 5.2$ ,  $2\text{CHF}_2$ ); 7.95 (2H, д,  $J = 34.8$ ,  $2\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 106.9–114.5 (м,  $\text{CF}_2$ ); 108.4 (т. т,  $J = 252.9$ ,  $J = 31.1$ ,  $\text{CHF}_2$ ); 122.9 (с, CH); 149.1 (д. т,  $J = 276.3$ ,  $J = 31.2$ ,  $\text{CF}_2\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): –138.85 (4F, д,  $J = 50.8$ ,  $2\text{CHF}_2$ ); –129.29 (4F, с,  $2\text{CF}_2$ ); –123.57–123.32 (8F, м,  $4\text{CF}_2$ ); –118.02–117.91 (4F, м,  $2\text{CF}_2$ ); –114.66–114.46 (2F, м,  $2\text{CF}$ ). Найдено, %: С 26.28; Н 0.63; S 5.00.  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{F}_{22}\text{OS}$ . Вычислено, %: С 26.35; Н 0.63; S 5.02.

**Получения монооксидов бис(полифторалкил)оксатина 25a,b** (общая методика). В смеси из 5 мл диоксана и 1 мл  $\text{H}_2\text{O}$  растворяют 0.4 ммоль сульфоксида **24a,b**. Приливают к раствору 220 мкл (1.6 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$  и перемешивают при нагревании 100–105°C в течении 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь разбавляют 15 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и промывают  $\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \times 10$  мл). Метиленовый раствор сушат над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , фильтруют и упаривают при пониженном давлении 10–20 мм рт. ст.

**4-Оксид 2,6-бис(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-1,4-оксатина (25a)**. Выход 67 мг (40%), желтоватая жидкость. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.06 (2H, т. т,  $J = 52.0$ ,  $J = 4.8$ ,  $2\text{CHF}_2$ ); 6.96 (2H, с,  $2\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 107.7 (т. т,  $J = 254.7$ ,  $J = 33.4$ ,  $\text{CHF}_2$ ); 108.5 (с, CH); 110.4–113.4 (м,  $\text{CF}_2$ ); 143.6 (т,  $J = 30.6$ ,  $\text{CF}_2\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): –137.73 (4F, д,  $J = 51.9$ ,  $2\text{CHF}_2$ ); –130.19–130.14 (4F, м,  $2\text{CF}_2$ ); –119.76–119.53 (4F, м,  $2\text{CF}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 416  $[\text{M}]^+$  (100). Найдено, %: С 28.79; Н 0.93; S 7.65.  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{F}_{12}\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 28.86; Н 0.97; S 7.70.

**4-Оксид 2,6-бис(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-декафторпентил)-1,4-оксатина (25b)**. Выход 145 мг (56%), оранжевое масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 6.04 (2H, т. т,  $J = 51.2$ ,  $J = 4.8$ ,  $2\text{CHF}_2$ ); 7.00 (2H, с,  $2\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 107.5 (т. т,  $J = 255.7$ ,  $J = 31.6$ ,  $\text{CHF}_2$ ); 108.8 (с, CH); 110.9–114.7 (м,  $\text{CF}_2$ ); 143.4 (т,  $J = 30.3$ ,  $\text{CF}_2\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): –137.74 (4F, д,  $J = 51.5$ ,  $2\text{CHF}_2$ ); –130.10–129.67 (4F, м,  $2\text{CF}_2$ ); –123.89–123.66 (4F, м,  $2\text{CF}_2$ ); –123.08–122.88 (4F, м,  $2\text{CF}_2$ ); –117.84–117.63 (4F, м,  $2\text{CF}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 617  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (100). Найдено, %: С 27.30; Н 0.64; S 5.13.  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{F}_{20}\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 27.29; Н 0.65; S 5.20.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  соединений **11a,b**, **19**, **22**, **24a,b**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

### Список литературы

1. Kirk, K. L. In *Fluorinated Heterocyclic Compounds*; Petrov, V. A., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2009, p. 91.
2. Shermolovich, Yu. G.; Pazenok, S. V. *Top. Heterocycl. Chem.* **2012**, 27, 101.
3. Gakh, A. A.; Shermolovich, Yu. *Curr. Top. Med. Chem.* **2014**, 14, 952.
4. *Fluorine in Heterocyclic Chemistry*; Nenajdenko, V. G., Ed.; Springer: Heidelberg, New York, London, 2014.
5. Huang, H.-N.; Roesky, H.; Lagow, R. J. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 789.
6. Burdon, J.; Parsons, I. W. *Tetrahedron* **1971**, 27, 4533.
7. Kawa, H.; Hamouda, H. A.; Ishikawa, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 1694.
8. Chen, J.; Kirchmeier, R. L.; Shreeve, J. M. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6676.
9. Hahn, H.-G.; Chang, K. H.; Nam, K. D.; Bae, S. Y.; Mah', H. *Heterocycles* **1998**, 48, 2253.
10. Hammock, B. II.; Hasagawa, L. S. *Biochem. Pharmacol.* **1983**, 32, 1155.
11. Hahn, H.-G.; Rhee, H. K.; Lee, C. K.; Whang, K. J. *Arch. Pharm. Res.* **2000**, 23, 315.
12. Hronowski, L. J. J.; Szarek, W. A. *J. Med. Chem.* **1982**, 25, 522.
13. (a) Murray, W. T.; Kelly, J. W.; Evans, S. A., Jr. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 525. (b) Sakhabutdinova, G. N.; Raskil'dina, G. Z.; Baikova, I. P.; Zlotskii, S. S.; Sultanova, R. M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, 55, 1222. [Химия гетероцикл. соединений **2019**, 55, 1222.]
14. Yang, F. G.; Lian, B. Y. *Carbohydr. Res.* **2010**, 345, 309.
15. Yamada, H.; Adachi, M.; Nishikawa, T. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11221.
16. (a) Тимошенко, В. М.; Листван, В. В.; Русанов, Э. Б.; Шермолович, Ю. Г.; Марковский, Л. Н. *Журн. орган. химии* **1997**, 33, 70. (b) Shermolovich, Yu. G.; Musyanovich, R. Ya.; Timoshenko, V. M.; Markovsky, L. N. *Heteroat. Chem.* **2000**, 11, 383.
17. Borodkin, Ya.; Rusanov, E.; Marchenko, A.; Koidan, Yu.; Shermolovich, Yu. *J. Sulfur Chem.* **2019**, 40, 416.
18. Obijalska, E.; Pawelec, M.; Mlostoń, G.; Capperucci, A.; Tanini, D.; Heimgartner, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 3716.
19. Hahn, H.-G.; Chang, K.-H.; Lee, W. S. *Heterocycles* **1995**, 41, 921.
20. Hiyama T. *Organofluorine Compounds. Chemistry and Applications*; Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 2000.