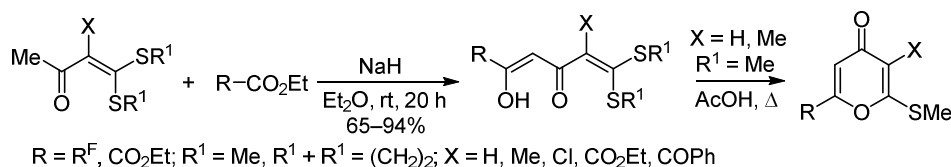


Синтез прекурсоров γ -пиронов конденсацией ацетилкетендитиоацеталей с этилполифторкарбоксилатами и диэтилоксалатом

Сергей А. Усачев¹, Вячеслав Я. Сосновских^{1*}

¹ Институт естественных наук Уральского федерального университета
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
пр. Ленина, 51, Екатеринбург 620000, Россия; e-mail: vy.sosnovskikh@urfu.ru

Поступило 3.08.2016
Принято 20.10.2016



Конденсацией ацетилкетендитиоацеталей с этилполифторкарбоксилатами и диэтилоксалатом в присутствии NaH в Et₂O при комнатной температуре с выходами 65–94% получены β -дикарбонильные соединения с кетендитиоацетальным фрагментом, которые могут быть использованы для синтеза 6-полифторалкил(этоксикарбонил)-2-метилсульфанил-4-пиринов.

Ключевые слова: ацетилкетендитиоацетали, β -дикарбонильные прекурсоры, диэтилоксалат, γ -пироны, полифторкарбоксилаты, конденсация Кляйзена, циклизация.

4H-Пиран-4-оны (4-пироны, γ -пироны) представляют собой важный класс кислородсодержащих гетероциклов, которые встречаются в живой природе и являются одновременно и скрытыми трикарбонильными соединениями, и циклическими диенонами. Структурные особенности 4-пиринов определяют их большой синтетический потенциал, благодаря чему они находят широкое применение в качестве субстратов для получения лекарственных препаратов¹ и материалов для органической электроники.²

Активация γ -пиринового цикла введением электроноакцепторной трифторметильной группы в положение 2(6) делает эту гетероциклическую систему еще более реакционноспособной по отношению к нуклеофилам, что, в свою очередь, существенно повышает ее синтетическую значимость.³ Родоначальник ряда трифторметилированных γ -пиринов – 2-трифторметил-4-пирон (**1**), впервые был описан Тыворским в 1997 г.⁴ С тех пор химия полифторалкилсодержащих γ -пиринов получила достаточно широкое развитие и был синтезирован целый ряд функциональных производных 6-трифторметилкомановой кислоты **2**.⁵ Изучение химических свойств этих соединений показало, что они являются ценными строительными блоками для синтеза разнообразных частично фторированных азотистых гетероциклов, представляющих интерес для медицины и

агрохимии.⁶ В связи с этим разработка методов синтеза новых представителей ряда фторсодержащих (R^F = CF₃, CHF₂, CF₂CHF₂, (CF₂)₃CHF₂, CF(OMe)CF₃) 4-пиринов, таких как 2-метилсульфанил-6-трифторметил-4-пирон (**3**), содержащих, в отличие от соединений **2**, хорошую уходящую группу, представляла несомненный интерес (рис. 1).

В продолжение наших исследований по синтезу и свойствам R^F-4-пиринов⁵ в настоящей работе мы изучили возможность получения производных γ -пиринов **3** конденсацией Кляйзена ацетилкетендитиоацеталей **4**⁷ с этилполифторкарбоксилатами и диэтилоксалатом с последующей внутримолекулярной циклизацией продуктов конденсации **5**. Ранее было показано,⁸ что взаимодействие замещенных метилбензоатов с дитиоацеталем **4a** в присутствии NaH в кипящем бензоле в

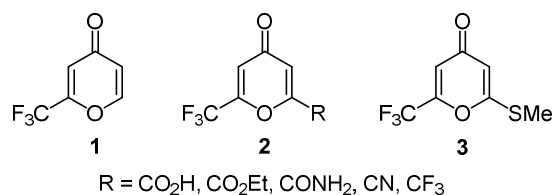
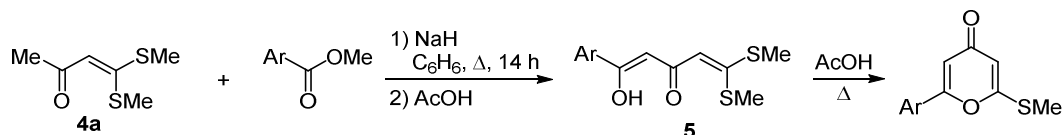


Рисунок 1. Важнейшие представители CF₃-содержащих 4-пиринов.

Схема 1

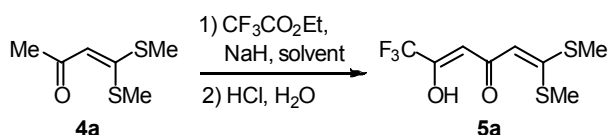


течение 14 ч приводит к образованию с выходами 65–72% соответствующих 1,3-дикетонов **5**, существующих в енольной форме, которые за счет кетендитиоацетального фрагмента циклизуются при кипячении в AcOH в 6-арил-2-метилсульфанил-4-пироны (схема 1).

На основании этих данных можно было рассчитывать на успешный синтез прекурсоров γ -пиронов с полифторалкильной или этоксикарбонильной группой вместо арильного заместителя. На первой стадии работы мы изучили взаимодействие дитиоацетала **4a** с $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Et}$ в условиях, описанных в работе⁸ (схема 2). Как и ожидалось, реакция протекала гладко и после подкисления HCl с высоким выходом (76%) давала дикетон **5a** (табл. 1). С учетом более электрофильного характера карбонильной группы в $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Et}$ мы оптимизировали условия синтеза и установили, что лучше всего реакцию проводить в Et_2O при комнатной температуре при перемешивании в течение 20 ч. В этих условиях выход соединения **5a** составил уже 90%. В таких растворителях, как бензол, толуол и гексан, выход соединения **5a** был 76–88%, в то время как при проведении конденсации в ТГФ выход продукта снижался в два раза (43%). Возможно, это связано с тем, что, в отличие от всех других растворителей, в ТГФ натриевая соль хорошо растворяется.

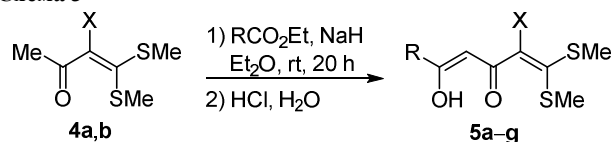
Далее, для выяснения синтетических возможностей данного метода в качестве ацилирующих агентов в оптимизированных условиях (NaH, Et_2O) мы использовали этиловые эфиры полифторкарбонных кислот (RCO_2Et) с различной длиной углеродной цепи, которые при взаимодействии с дитиоацеталом **4a** дали 1,3-дикетоны **5b–e** с выходами 70–87% (схема 3, табл. 2). Аналогичная реакция с $(\text{CO}_2\text{Et})_2$ привела к образованию соединения **5f** с еще большим выходом (94%). В то же время введение в кетендитиоацеталь второго электроноакцепторного заместителя существенно за-

Схема 2

Таблица 1. Оптимизация условий получения 1,3-дикетона **5a**

Растворитель	Температура, °C	Время, ч	Выход, %
Бензол	80	6	76
Бензол	25	20	87
Толуол	25	20	88
Гексан	25	20	83
ТГФ	25	20	43
Et₂O	25	20	90

Схема 3

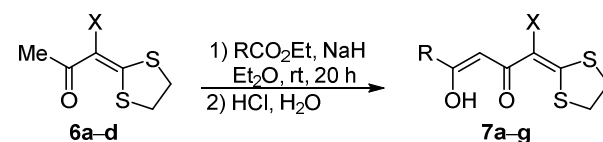
Таблица 2. Выходы 1,3-дикетонов **5a–g**

Дитиоацеталь	X	R	Продукт	Выход, %
4a	H	CF_3	5a	90
4a	H	CF_2H	5b	70
4a	H	$(\text{CF}_2)_2\text{H}$	5c	87
4a	H	$(\text{CF}_2)_4\text{H}$	5d	84
4a	H	$\text{CF}(\text{OMe})\text{CF}_3$	5e	71
4a	H	CO_2Et	5f	94
4b	Cl	CF_3	5g	23
4c	COPh	CF_3	–	–
4d	CO_2Et	CF_3	–	–

трудняет реакцию. Так, при взаимодействии $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Et}$ с хлорзамещенным дитиоацеталом **4b** соответствующий дикетон **5g** был выделен в виде темной вязкой жидкости с выходом всего 23%, а с дитиоацеталами **4c,d**, содержащими бензоильную и этоксикарбонильную группы, образовывались сложные смеси продуктов, которые подробно не исследовались.

Интересно, что реакции циклических ацетилкетендитиоацеталей **6a–d** с $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Et}$ и $(\text{CO}_2\text{Et})_2$ давали хорошие результаты как с незамещенным (соединение **6a**, X = H), так и замещенными (соединения **6b–d**) ацеталами, причем независимо от величины и природы группы X (схема 4). Выходы 1,3-дикетонов **7a–g** с циклическим кетендитиоацетальным фрагментом составили при этом 65–85% (табл. 3).

Схема 4

Таблица 3. Выходы 1,3-дикетонов **7a–g**

Дитиоацеталь	X	R	Продукт	Выход, %
6a	H	CF_3	7a	73
6a	H	CO_2Et	7b	65
6b	CO_2Et	CF_3	7c	84
6b	CO_2Et	CO_2Et	7d	70
6c	COPh	CO_2Et	7e	85
6d	Me	CF_3	7f	85
6d	Me	CO_2Et	7g	65

Таким образом, используя в конденсации Кляйзена с незамещенными и замещенными ацетилкетендитиоацетальными 4 или 6 сложные эфиры, активированные электроноакцепторными полифторалкильными и этоксикарбонильными группами, мы получили достаточно широкий ряд новых полностью енолизированных 1,3-дикетонов с линейными (соединения 5a–g) и циклическими (соединения 7a–g) кетендитиоацетальными фрагментами. С учетом имеющихся литературных данных⁸ эти соединения можно рассматривать в качестве прекурсоров при получении 6-полифторалкил-(этоксикарбонил)-2-алкилсульфанил-4-пиронов, которые, в свою очередь, благодаря активирующим заместителям (R^F и CO₂Et) и хорошей уходящей группе (Salk), должны обладать большим синтетическим потенциалом.

Чтобы продемонстрировать способность синтезированных нами 1,3-дикетонов кетендитиоацетального ряда циклизоваться в γ -пироны, мы изучили реакционную способность соединений 5a,f в условиях, описанных в работе,⁸ с тем лишь исключением, что кипячение в AcOH проводилось в течение 1.5 ч вместо указанных 3–5 ч. Установлено, что дикетоны 5a,f действительно являются прекурсорами γ -пиронов и дают ожидаемые 2-метилсульфанил-4-пироны 3 и 8a с выходами 14 и 68% соответственно (схема 5). Низкий выход CF₃-пирона 3 зависит, по-видимому, от высокой электрофильности карбонильного атома углерода, связанного с группой CF₃, что ведет к частичной ретроконденсации исходного дикетона 5a под действием следов воды в растворителе или влаги воздуха до CF₃CO₂H и дитиоацетала 4a.

Оптимизация условий циклизации 5 → 3 или 8 на данном этапе работы не проводилась, однако мы обнаружили, что конденсация метилзамещенного дитиоацетала 4e с CF₃CO₂Et и (CO₂Et)₂ сопровождается самопроизвольной циклизацией и сразу приводит к 4-пиронам 8b,c с выходами 37–38%. Аномальную

Схема 5

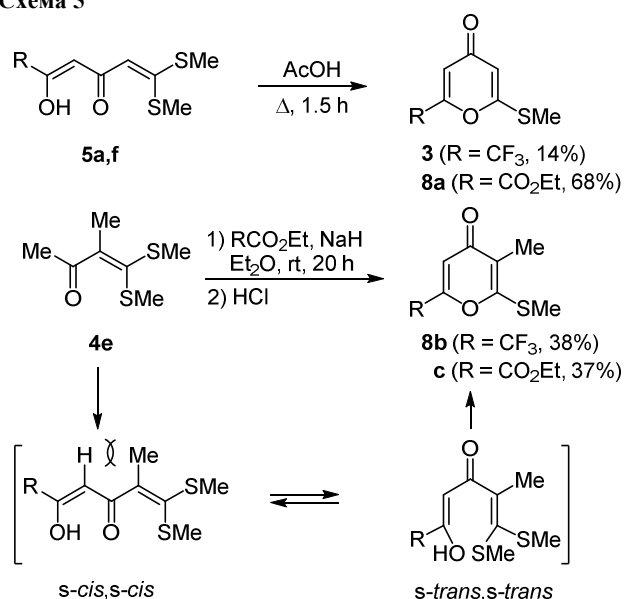


Схема 6

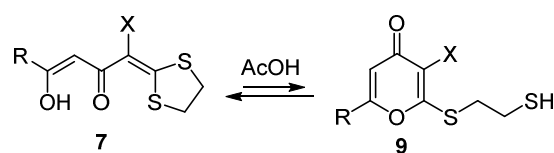


Таблица 4. Результаты квантово-химических расчетов полной энергии структур 7 и 9

Соединение	X	R	ΔE (7 → 9), ккал/моль
a	H	CF ₃	17.18
b	H	CO ₂ Et	15.18
f	Me	CF ₃	13.52
g	Me	CO ₂ Et	10.54

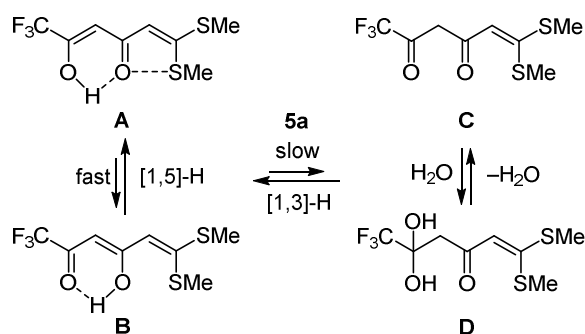
реакционную способность дитиоацетала 4e можно связать с дестабилизацией *s-цис,s-цис*-конформера промежуточного дикетона (или его анионной формы) из-за неблагоприятного взаимодействия между винильным атомом водорода и метильной группой, что ведет к появлению в равновесной смеси *s-транс,s-транс*-конформера, способного к циклизации (схема 5).

Следует также отметить, что дикетоны 7 с циклическим дитиоацетальным фрагментом при кипячении в AcOH в течение 3 ч не циклизируются в 4-пироны 9 с (2-сульфанилэтил)сульфанильным заместителем и возвращаются в неизменном виде (схема 6). Скорее всего это связано с большей термодинамической стабильностью структуры 7, что подтверждается квантово-химическими расчетами методом, основанным на теории функционала плотности, в базисе B3LYP/6-311+G(d,p), согласно которым полная энергия при циклизации в γ -пирон повышается на 10.5–17.2 ккал/моль (табл. 4).

Особенности строения дикетона 5a заслуживают отдельного комментария. Так, при подкислении его натриевой соли образуется смесь двух веществ, одно из которых можно отделить горячей экстракцией гексаном. Из экстракта при охлаждении выпадает продукт в виде игольчатых кристаллов с т. пл. 74–75 °C, а остаток от экстракции представляет собой мелкий порошок с т. пл. 129–134 °C. Эти продукты, по данным спектроскопии ЯМР ¹H, в растворе CDCl₃ образуют идентичную равновесную смесь и при определенных условиях могут переходить друг в друга. Так, при длительном кипячении в гексане высокоплавкая форма полностью превращается в низкоплавкую, а при длительном хранении на воздухе происходит обратный процесс. Отличия в их структуре проявляются в ИК спектрах. Так, в спектре первой формы наблюдается полоса ν (C=O) при 1586 см⁻¹, а в спектре второй формы отмечаются полосы ν (OH) при 3348 и ν (C=O) при 1601 см⁻¹. Полученные данные позволяют предположить, что высокоплавкое соединение представляет собой ковалентный гидрат D, который легко теряет воду при кипячении в гексане или при растворении в CDCl₃ и дает кето-енол A+B (схема 7).

Равновесное содержание формы D в растворе CDCl₃ составляет 9%, а ее характеристическими сигналами

Схема 7



являются синглет группы CH_2 при 2.86 м. д. в спектре ЯМР ^1H и синглет группы CF_3 при 74.4 м. д. в спектре ЯМР ^{19}F . Эти значения хорошо согласуются с литературными данными для гидратов трифторацетоуксусного эфира^{9a} и трифторацетилацетона.^{9b}

Анализ спектров ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{13}C показывает, что дикетоны **5** и **7** находятся в растворе CDCl_3 практически полностью в виде енолов **A** и **B**. Отметим, что, в отличие от CF_3 -дикетона **5a**, keto-таутомер дикетона **5b** существует в виде негидратированной формы **C** (3%), для которой наблюдаются триплет группы CH_2 при 3.85 м. д. с $^4J_{\text{HF}} = 1.4$ Гц и дублет триплетов группы CF_2H при 33.0 м. д. с $^2J_{\text{HF}} = 53.8$ и $^4J_{\text{HF}} = 1.4$ Гц в спектрах ЯМР ^1H и ^{19}F соответственно.

Енольные формы **A** и **B** находятся в состоянии быстрого в шкале времени ЯМР динамического равновесия, а их взаимопревращение предполагает внутримолекулярный перенос протона между двумя атомами кислорода с сопутствующим перераспределением электронной плотности в молекуле (енол-енольная таутомерия).¹⁰ При этом в спектрах ЯМР равновесной смеси енольных форм наблюдается лишь один усредненный набор сигналов. Для оценки енол-енольного таутомерного равновесия в ряду 1- CF_3 -1,3-дикетонов, помимо других методов,¹¹ Севенардом в 2001 г. был предложен подход,¹² основанный на значении прямой константы $^1J_{\text{CF}}$, которое меняется от 272.8 Гц для полностью енолизированного трифторацетильного заместителя (енол **A**) до 289.8 Гц для неенолизированного трифторацетила (енол **B**) при линейной зависимости соотношения таутомерных форм **A** и **B** от значения этой константы.

Используя данный метод и проведя простой расчет для CF_3 -дикетонов **5a** и **7a**, мы нашли, что они существуют в растворе CDCl_3 преимущественно в форме **A** (69%) (табл. 5). Для сравнения в табл. 5 приведены также значения прямой константы $^1J_{\text{CF}}$ для α -теноил-, α -фурил- и бензоилтрифторацетонов, по которым видно, что дикетоны **5a** и **7a** представляют собой достаточно редкий случай, когда в енолизации главным образом принимает участие карбонил при группе CF_3 . По-видимому, это связано с тесным контактом $\text{S}\cdots\text{O}$,¹³ который особенно эффективно проявляется в сопряженных еноновых системах¹⁴ и стабилизирует форму **A** с центральной карбонильной группой (схема 7).

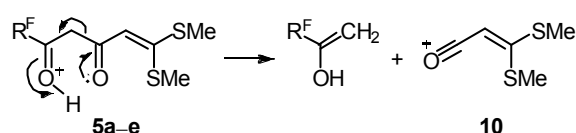
Таблица 5. Значения прямой константы $^1J_{\text{CF}}$ в спектрах ЯМР ^{13}C 1-трифторметил-1,3-дикетонов в CDCl_3 и соотношение таутомеров **A** и **B**

R	Химический сдвиг (CF_3), δ , м. д. (J , Гц)	Соотношение A : B , %
 5a	118.3 (к, $^1J = 278.0$)*	69:31
 7a	118.3 (к, $^1J = 278.0$)*	69:31
	117.6 (к, $^1J = 280.3$)**	56:44
	117.3 (к, $^1J = 281.3$)**	50:50
Ph	117.21 (к, $^1J = 283.3$)**	38:62

* Спектр записан на спектрометре Bruker Avance 500, 126 МГц, 25 °С.
** Спектр записан на спектрометре Bruker DRX-400, 100 МГц, 25 °С.

В масс-спектрах высокого разрешения всех полифторалкильных производных **5a–e** наблюдается одинаковый характеристический пик, относящийся к ацилий-катиону **10**, образование которого можно объяснить фрагментацией по типу кислотно-катализируемой ретроконденсации. Этот факт дополнительно подтверждает структуру продуктов и характеризует их повышенную склонность к распаду такого рода (схема 8).

Схема 8



Таким образом, ацетилкетендитиоацетали реагируют с этилполифторкарбоксилатами и диэтилоксалатом с образованием 1,3-дикетонов с кетендитиоацетальным фрагментом. В кислой среде линейные дитиоацетали проявляются как прекурсоры γ -пиронов, циклизуясь в 2-метилсульфанил-4-пироны с электроноакцепторной группой в положении 6. Полифункциональность полученных соединений позволяет рассматривать их в качестве ценных R^{F} -содержащих строительных блоков для получения различных гетероциклических систем с потенциальной биологической активностью.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Alpha с приставкой НПВО (кристалл ZnSe). Спектры ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (400, 376 и 100 МГц соответственно) и

Bruker Avance 500 (500, 471 и 126 МГц соответственно) в растворах CDCl_3 и $\text{DMCO-}d_6$, внутренние стандарты: ТМС (для ядер ^1H) и C_6F_6 (для ядер ^{19}F), сигнал растворителя (для ядер ^{13}C , 77.0 м. д.). Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре Waters Xevo Q-ToF с использованием прямого ввода пробы, ионизация электрораспылением. Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе PE 2400. Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP30. ТСХ проведена на пластинах Merck (silica gel 60 F254), проявление УФ излучением (254 нм).

Исходные ацетилкетендитиоацетали **4a,e** и **6a,d**,^{15a} **4b**,^{15b} **4c,d**^{15c} и **6b,c**^{15d} синтезированы по известным методикам. Et_2O очищен кипячением в течение 5 ч над металлическим натрием и перегнан. Остальные реагенты использованы без дополнительной очистки.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием программного пакета Firefly QC,¹⁶ который частично основан на исходном коде GAMESS (US).¹⁷

Синтез соединений 5a–g и 7a–g (общая методика). К суспензии 0.124 г (3.0 ммоль) NaN (60% суспензия в минеральном масле) в 5 мл сухого Et_2O при перемешивании и охлаждении льдом добавляют смесь 2.5 ммоль соответствующего ацетилкетендитиоацетала **4** или **6** и 3.0 ммоль сложного эфира в 7 мл сухого Et_2O . После окончания выделения водорода (около 20 мин), смесь нагревают до комнатной температуры и перемешивают в течение 20 ч. Реакционную смесь разбавляют равным объемом гексана, выпавший осадок отфильтровывают, промывают гексаном и сушат. К полученной натриевой соли продукта добавляют 30 мл воды и 3 М раствор HCl по каплям до pH 1–2. Выпавший продукт отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из гептана.

(Z)-5-Гидрокси-1,1-бис(метилсульфанил)-6,6,6-трифторгекса-1,4-диен-3-он (5a). Выход 90%, светложелтые игольчатые кристаллы, т. пл. 74–75 °С (переходящие при длительном хранении в ярко-желтый порошок с т. пл. 129–134 °С). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1586 (CO), 1452, 1427, 1415 (енол); 3348 (OH), 1601 (CO), 1451, 1423 (гидрат). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: таутомеры **A** и **B** (91%): 2.51 (3H, с, SCH₃); 2.57 (3H, с, SCH₃); 5.80 (1H, с, =CH); 5.85 (1H, с, =CH); 14.50–16.20 (1H, уш. с, OH); таутомер **D** (9%): 2.51 (3H, с, SCH₃); 2.53 (3H, с, SCH₃); 2.86 (2H, с, CH₂); 6.00 (1H, с, =CH). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, $\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: таутомеры **A** и **B** (98%): 2.56 (3H, с, SCH₃); 2.59 (3H, с, SCH₃); 6.26 (1H, с, =CH); 6.27 (1H, с, =CH); 10.20–14.80 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: таутомер **A** и **B** (91%): 86.5 (с, CF₃); таутомер **D** (9%): 74.4 (с, CF₃). Спектр ЯМР ^{19}F (471 МГц, $\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д.: таутомеры **A** и **B** (98%): 88.4 (с, CF₃); таутомер **C** (2%): 84.9 (с, CF₃). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 15.5 (SCH₃); 17.4 (SCH₃); 98.4 (к, $^3J_{\text{CF}} = 3.0$, C-4); 110.7 (C-2); 118.3 (к, $^1J_{\text{CF}} = 278.0$, CF₃); 166.0 (к, $^2J_{\text{CF}} = 36.1$, C-5); 169.3 (C-1); 185.8 (CO). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 15.0 (SCH₃); 17.2 (SCH₃); 98.7 (C-4); 110.7 (C-2); 118.2 (к, $^1J_{\text{CF}} = 279.0$, CF₃); 163.7 (C-5); 170.8 (C-1); 185.1 (CO). Найдено, %: С 37.39; Н 3.46. $\text{C}_8\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_2\text{S}_2$.

Вычислено, %: С 37.20; Н 3.51. Найдено, m/z : 259.0065 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, m/z : 259.0074.

(Z)-5-Гидрокси-1,1-бис(метилсульфанил)-6,6-дифторгекса-1,4-диен-3-он (5b). Выход 70%, игольчатые желтые кристаллы, т. пл. 87–88 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1632 (CO), 1570, 1497, 1412. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): таутомер **A** (97%): 2.50 (3H, с, SCH₃); 2.55 (3H, с, SCH₃); 5.78 (1H, с, =CH); 5.81 (1H, с, =CH); 5.98 (1H, т, $^2J_{\text{HF}} = 54.4$, CF₂H); 15.07 (1H, с, OH); таутомер **C** (3%): 2.48 (3H, с, SCH₃); 2.55 (3H, с, SCH₃); 3.85 (1H, т, $^4J_{\text{HF}} = 1.4$, CH₂); 5.95 (1H, т, $^2J_{\text{HF}} = 53.8$, CF₂H); 6.00 (1H, с, =CH). Спектр ЯМР ^{19}F (471 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): таутомер **A** (97%): 35.4 (д, $^2J_{\text{HF}} = 54.4$, CF₂H); таутомер **C** (3%): 33.0 (д, т, $^2J_{\text{HF}} = 53.8$, $^4J_{\text{HF}} = 1.4$, CF₂H). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 15.5 (SCH₃); 17.5 (SCH₃); 98.7 (т, $^3J_{\text{CF}} = 4.6$, C-4); 109.8 (т, $^1J_{\text{CF}} = 243.3$, CF₂H); 111.4 (C-2); 167.7 (C-1); 170.0 (т, $^2J_{\text{CF}} = 24.8$, C-5); 187.0 (CO). Найдено, m/z : 241.0161 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, m/z : 241.0163.

(Z)-5-Гидрокси-1,1-бис(метилсульфанил)-6,6,7,7-тетрафторгепта-1,4-диен-3-он (5c). Выход 87%, желто-зеленый порошок, т. пл. 95–96 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1602 (CO), 1497, 1432. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.51 (3H, с, SCH₃); 2.56 (3H, с, SCH₃); 5.80 (1H, с, =CH); 5.90 (1H, с, =CH); 6.06 (1H, т, т, $^2J_{\text{HF}} = 53.0$, $^3J_{\text{HF}} = 5.3$, CF₂H); 15.42 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{19}F (471 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 23.1 (д, т, $^2J_{\text{HF}} = 53.0$, $^3J_{\text{FF}} = 7.7$, CF₂H); 35.3 (т, д, $^3J_{\text{FF}} = 7.7$, $^3J_{\text{HF}} = 5.3$, CF₂). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 15.6 (SCH₃); 17.5 (SCH₃); 99.6 (т, $^3J_{\text{CF}} = 4.0$, C-4); 109.0 (т, т, $^1J_{\text{CF}} = 251.4$, $^2J_{\text{CF}} = 34.0$, CF₂H); 110.4 (т, т, $^1J_{\text{CF}} = 253.1$, $^2J_{\text{CF}} = 27.4$, CF₂); 110.8 (C-2); 168.7 (т, $^2J_{\text{CF}} = 26.8$, C-5); 169.1 (C-1); 185.9 (CO). Найдено, m/z : 291.0132 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{F}_4\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, m/z : 291.0131.

(Z)-5-Гидрокси-1,1-бис(метилсульфанил)-6,6,7,7,8,8,9,9-октафторнона-1,4-диен-3-он (5d). Выход 84%, желто-зеленый порошок, т. пл. 77–78 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1575 (CO), 1430, 1368. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.52 (3H, с, SCH₃); 2.57 (3H, с, SCH₃); 5.78 (1H, с, =CH); 5.87 (1H, с, =CH); 6.11 (1H, т, т, $^2J_{\text{HF}} = 52.0$, $^3J_{\text{HF}} = 5.5$, CF₂H); 15.52 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{19}F (471 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 24.4 (д, $^2J_{\text{HF}} = 52.0$, CF₂H); 31.7 (м, CF₂); 36.8 (т, $^3J_{\text{FF}} = 7.9$, CF₂); 41.0 (т, $^3J_{\text{FF}} = 9.7$, CF₂). Найдено, m/z : 391.0076 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_8\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, m/z : 391.0067.

(Z)-5-Гидрокси-1,1-бис(метилсульфанил)-6-метокси-6,7,7,7-тетрафторгепта-1,4-диен-3-он (5e). Выход 71%, желто-зеленые чешуйки, т. пл. 75–77 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1617 (CO), 1555, 1495, 1464, 1431. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.51 (3H, с, SCH₃); 2.56 (3H, с, SCH₃); 3.57 (3H, с, OCH₃); 5.81 (1H, с, H-2); 5.93 (1H, д, $^4J_{\text{HF}} = 2.2$, H-4); 15.51 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 23.5 (неразр. к. д, CFOCH₃); 79.8 (д, $^3J_{\text{FF}} = 3.8$, CF₃). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 15.6 (SCH₃); 17.5 (SCH₃); 53.1 (д, $^3J_{\text{CF}} = 2.5$, OCH₃); 102.0 (д, $^3J_{\text{CF}} = 4.9$, C-4); 105.9 (д, к, $^1J_{\text{CF}} = 236.5$, $^2J_{\text{CF}} = 35.2$, CFOCH₃); 111.3 (C-2); 119.7 (к, д, $^1J_{\text{CF}} = 286.8$, $^2J_{\text{CF}} = 35.0$, CF₃);

168.3 (C-1); 169.4 (д, $^2J_{CF} = 36.7$, C-5); 186.0 (CO). Найдено, m/z : 321.0238 [M+H]⁺. C₁₀H₁₃F₄O₃S₂. Вычислено, m/z : 321.0242.

Этил-(Z)-2-гидрокси-6,6-бис(метилсульфанил)-4-оксогекса-2,5-диеноат (5f). Выход 94%, желтые кристаллы, т. пл. 113–114 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1732 (CO₂Et), 1614 (CO), 1569, 1500. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.38 (3H, т, $^3J = 7.1$, CH₂CH₃); 2.51 (3H, с, SCH₃); 2.55 (3H, с, SCH₃); 4.35 (2H, к, $^3J = 7.1$, CH₂); 5.92 (1H, с, =CH); 6.31 (1H, с, =CH); 14.59 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 14.2; 15.4; 17.5; 62.3; 105.0; 112.2; 161.3; 162.8; 168.5; 187.9. Найдено, m/z : 263.0413 [M+H]⁺. C₁₀H₁₅O₄S₂. Вычислено, m/z : 263.0412.

(Z)-5-Гидрокси-1,1-бис(метилсульфанил)-6,6,6-трифтор-2-хлоргекса-1,4-диен-3-он (5g). После подкисления продукт экстрагируют CH₂Cl₂, сушат над Na₂SO₄ и отгоняют растворитель. Выход 23%, вязкая темная жидкость, неустойчивая при комнатной температуре. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 2.48 (3H, с, SCH₃); 2.56 (3H, с, SCH₃); 6.55 (1H, с, H-4); 13.50–15.00 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (471 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 86.5 (с, CF₃).

(3Z)-4-Гидрокси-1-(1,3-дитиолан-2-илиден)-5,5,5-трифторпент-3-ен-2-он (7a). Выход 73%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 99–100 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1634 (CO), 1574, 1505. 1416. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 3.41–3.45 (2H, м, SCH₂); 3.54–3.57 (2H, м, SCH₂); 5.80 (1H, с, =CH); 6.40 (1H, с, =CH); 14.00–16.00 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (471 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 86.5 (с, CF₃). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 36.2 (SCH₂); 39.9 (SCH₂); 98.2 (к, $^3J_{CF} = 3.1$, C-3); 110.1 (C-1); 118.3 (к, $^1J_{CF} = 278.0$, CF₃); 166.1 (к, $^2J_{CF} = 36.1$, C-4); 170.7 (C-2); 186.2 (CO). Найдено, %: C 37.47; H 2.64. C₈H₇F₃O₂S₂. Вычислено, %: C 37.49; H 2.75.

Этил-(2Z)-2-гидрокси-5-(1,3-дитиолан-2-илиден)-4-оксопент-2-еноат (7b). Выход 65%, желтые кристаллы, т. пл. 126–128 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1728 (CO₂Et), 1610 (CO), 1564, 1496. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.37 (3H, т, $^3J = 7.1$, CH₃); 3.38–3.44 (2H, м, SCH₂); 3.50–3.56 (2H, м, SCH₂); 4.34 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH₂); 6.27 (1H, с, =CH); 6.51 (1H, с, =CH); 14.55 (1H, с, OH). Найдено, %: C 46.11; H 4.50. C₁₀H₁₂O₄S₂. Вычислено, %: C 46.14; H 4.65.

Этил-(Z)-5-гидрокси-2-(1,3-дитиолан-2-илиден)-3-оксо-6,6,6-трифторгекс-4-еноат (7c). Выход 84%, бледно-желтые мелкие кристаллы, т. пл. 58–61 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1682 (CO₂Et), 1637 (CO), 1546, 1439. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.38 (3H, т, $^3J = 7.1$, CH₂CH₃); 3.41 (4H, с, S(CH₂)₂S); 4.36 (2H, к, $^3J = 7.1$, CH₂CH₃); 6.52 (1H, с, =CH); 14.46 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (471 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 83.0 (с, CF₃). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 14.2 (CH₃); 37.4 (SCH₂); 38.3 (SCH₂); 61.8 (OCH₂); 99.2 (к, $^3J_{CF} = 3.7$, C-4); 116.8 (C-2); 118.8 (к, $^1J_{CF} = 275.9$, CF₃); 161.7 (к, $^2J_{CF} = 36.1$, C-5); 165.5 (CO₂Et); 183.8 (C-2); 189.3 (CO). Найдено, m/z : 329.0131 [M+H]⁺. C₁₁H₁₂F₃O₄S₂. Вычислено, m/z : 329.0124.

Диэтил-(Z)-2-гидрокси-5-(1,3-дитиолан-2-илиден)-4-оксогекс-2-еноат (7d). Выход 70%, светло-желтый порошок, т. пл. 88–89 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1735 (CO₂Et), 1682 (CO₂Et), 1602 (CO), 1473, 1425. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.37 (3H, т, $^3J = 7.1$, CH₃); 1.40 (3H, т, $^3J = 7.1$, CH₃); 3.40 (4H, с, S(CH₂)₂S); 4.35 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH₂); 4.38 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH₂); 6.90 (1H, с, =CH); 14.02 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 14.2; 14.3; 37.3; 38.2; 61.7; 62.4; 104.1; 117.6; 160.2; 162.7; 165.8; 182.3; 190.0. Найдено, %: C 47.10; H 4.88. C₁₃H₁₆O₆S₂. Вычислено, %: C 46.97; H 4.85.

Этил-(Z)-2-гидрокси-5-(1,3-дитиолан-2-илиден)-4,6-диоксо-6-фенилгекс-2-еноат (7e). После подкисления продукт экстрагируют CH₂Cl₂, сушат над Na₂SO₄ и растворитель отгоняют. Выход 85%, темно-оранжевая вязкая жидкость (кристаллизуется при хранении, т. пл. 110–112 °С). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1740 (CO₂Et), 1652 (CO), 1618 (CO), 1595, 1561. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.22 (3H, т, $^3J = 7.1$, CH₃); 3.36–3.41 (2H, м, SCH₂); 3.45–3.51 (2H, м, SCH₂); 4.18 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH₂); 5.96 (1H, с, =CH); 7.45 (2H, т, $J = 7.7$, H Ph); 7.57 (1H, т, $J = 7.4$, H Ph); 7.76–7.83 (2H, м, H Ph); 14.10 (1H, с, OH). Найдено, m/z : 365.0524 [M+H]⁺. C₁₇H₁₇O₅S₂. Вычислено, m/z : 365.0512.

(Z)-5-Гидрокси-2-(1,3-дитиолан-2-илиден)-6,6,6-трифторгекс-4-ен-3-он (7f). Выход 85%, ярко-желтые пластинки, т. пл. 84–86 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1594 (CO), 1536, 1518, 1466, 1431. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 2.16 (3H, с, CH₃); 3.38–3.43 (2H, м, SCH₂); 3.47–3.52 (2H, м, SCH₂); 6.12 (1H, с, =CH); 15.76 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (471 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 86.5 (с, CF₃). Найдено, %: C 39.97; H 3.17. C₉H₉F₃O₂S₂. Вычислено, %: C 39.99; H 3.36.

Этил-(Z)-2-гидрокси-5-(1,3-дитиолан-2-илиден)-4-оксогекс-2-еноат (7g). Выход 65%, желто-оранжевый порошок, т. пл. 83–85 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1733 (CO₂Et), 1604 (CO), 1555, 1469. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.39 (3H, т, $^3J = 7.1$, CH₂CH₃); 2.22 (3H, с, CH₃); 3.37–3.41 (2H, м, SCH₂); 3.45–3.50 (2H, м, SCH₂); 4.36 (2H, к, $^3J = 7.1$, OCH₂); 6.64 (1H, с, =CH); 15.14 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃), δ , м. д.: 14.2; 19.3; 36.0; 39.9; 62.4; 100.1; 118.3; 162.7; 163.0; 164.5; 189.3. Найдено, %: C 47.79; H 5.09. C₁₁H₁₄O₄S₂. Вычислено, %: C 48.16; H 5.14.

Синтез соединений 3 и 8a (общая методика). Раствор 0.5 ммоль соответствующего кетендитиоацетата **5a, f** в 4 мл AcOH кипятят в течение 1.5 ч. Затем реакционную смесь разбавляют 15 мл H₂O и экстрагируют CHCl₃ (3 × 5 мл). Экстракт промывают насыщенными растворами NaHCO₃ и NaCl, сушат над безводным MgSO₄ и растворитель упаривают. Остаток перекристаллизовывают из гексана.

2-Метилсульфанил-6-трифторметил-4H-пиран-4-он (3). При перекристаллизации раствор охлаждают до –20 °С. Выход 14%, бесцветные кристаллы, т. пл. 54–56 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1669 (CO), 1632, 1548, 1487. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 2.51 (3H, с, SCH₃); 6.25 (1H, д, $^4J = 2.0$, H-3); 6.63 (1H, д,

$^4J = 2.0$, H-5). Спектр ЯМР ^{19}F (471 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 90.3 (с, CF_3). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 10.3 (CH_3); 13.9 (SCH_3); 112.8 (C-3); 114.6 (к, $^3J_{\text{CF}} = 2.5$, C-5); 118.3 (к, $^1J_{\text{CF}} = 273.7$, CF_3); 152.8 (к, $^2J_{\text{CF}} = 39.9$, C-6); 169.9 (C-2); 175.5 (CO). Найдено, %: С 40.08; Н 2.38. $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{F}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 40.00; Н 2.40.

Этил-6-метилсульфанил-4-оксо-4Н-пиран-2-карбоксилат (8а). Выход 68%, белый порошок, т. пл. 84–85 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1748 (CO_2Et), 1650 (CO), 1612, 1545. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.40 (3H, т, $^3J = 7.1$, CH_2CH_3); 2.53 (3H, с, SCH_3); 4.41 (2H, к, $^3J = 7.1$, CH_2); 6.28 (1H, д, $J = 2.0$, H-5); 6.99 (1H, д, $J = 2.1$, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 13.7; 14.0; 62.9; 112.9; 118.7; 152.8; 159.5; 169.8; 177.0. Найдено, %: С 50.23; Н 4.56. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 50.46; Н 4.70.

Синтез соединений 8b,c (общая методика). К суспензии 0.124 г (3.0 ммоль) NaH (60% суспензия в минеральном масле) в 5 мл сухого Et_2O при перемешивании и охлаждении льдом добавляют смесь 2.5 ммоль дитиоацетала **4e** и 3.0 ммоль соответствующего сложного эфира в 7 мл сухого Et_2O . После окончания выделения водорода (около 20 мин), смесь нагревают до комнатной температуры и перемешивают в течение 20 ч. Затем к реакционной смеси добавляют 40 мл 0.1 М раствора HCl, органическую фазу отделяют, а водную экстрагируют Et_2O (2×10 мл). Объединенный экстракт сушат над безводным MgSO_4 , растворитель отгоняют, а остаток перекристаллизовывают из гексана.

3-Метил-2-метилсульфанил-6-трифторметил-4Н-пиран-4-он (8b). При перекристаллизации раствор охлаждают до –60 °С. Выход 38%, бесцветные игольчатые кристаллы, т. пл. 49–51 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1667 (CO), 1627, 1556, 1412. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 1.98 (3H, с, CH_3); 2.56 (3H, с, SCH_3); 6.65 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР ^{19}F (471 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 90.1 (с, CF_3). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 10.3 (CH_3); 13.3 (SCH_3); 113.1 (к, $^3J_{\text{CF}} = 2.5$, C-5); 118.5 (к, $^1J_{\text{CF}} = 273.4$, CF_3); 122.6 (C-3); 152.1 (к, $^2J_{\text{CF}} = 39.6$, C-6); 162.7 (C-2); 175.1 (CO). Найдено, m/z : 225.0187 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{F}_3\text{S}$. Вычислено, m/z : 225.0192.

Этил-5-метил-6-метилсульфанил-4-оксо-4Н-пиран-2-карбоксилат (8с). Выход 37%, бесцветные игольчатые кристаллы, т. пл. 88–89 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1740 (CO_2Et), 1637 (CO), 1613, 1551. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.39 (3H, т, $^3J = 7.1$, CH_2CH_3); 1.98 (3H, с, CH_3); 2.61 (3H, с, SCH_3); 4.40 (2H, к, $^3J = 7.1$, CH_2); 7.01 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 10.1; 13.2; 14.0; 62.7; 117.3; 122.4; 152.0; 159.8; 163.1; 176.3. Найдено, %: С 52.39; Н 5.29. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 52.62; Н 5.30.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00179).

Список литературы

1. Kawasuji, T.; Johns, B. A.; Yoshida, H.; Weatherhead, J. G.; Akiyama, T.; Taishi, T.; Taoda, Y.; Mikamiyama-Iwata, M.; Murai, H.; Kiyama, R.; Fuji, M.; Tanimoto, N.; Yoshinaga, T.; Seki, T.; Kobayashi, M.; Sato, A.; Garvey, E. P.; Fujiwara, T. *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 1124.
2. Chen, C.-T. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4389.
3. (a) Sosnovskikh, V. Y. In *Fluorine in Heterocyclic Chemistry*; Nenajdenko, V., Ed.; Springer: Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2014; vol. 2, p. 211. (b) Usachev, B. I. *J. Fluorine Chem.* **2015**, *172*, 80.
4. Tyvorskii, V. I.; Bobrov, D. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1997**, *33*, 995. [Химия гетероцикл. соединений **1997**, 1138.]
5. (a) Usachev, B. I.; Obydenov, D. L.; Sosnovskikh, V. Y. *J. Fluorine Chem.* **2012**, *135*, 278. (b) Usachev, B. I.; Obydenov, D. L.; Sosnovskikh, V. Y. *Russ. Chem. Bull.* **2012**, *61*, 1596. [Иzv. AH, Ser. хим. **2012**, 1580.] (c) Usachev, B. I.; Obydenov, D. L.; Röschenhaler, G.-V.; Sosnovskikh, V. Y. *J. Fluorine Chem.* **2012**, *137*, 22. (d) Obydenov, D. L.; Usachev, B. I.; Sosnovskikh, V. Y. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *50*, 1388. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, 1510.] (e) Usachev, B. I.; Usachev, S. A.; Röschenhaler, G.-V.; Sosnovskikh, V. Y. *Russ. Chem. Bull.* **2010**, *59*, 845. [Иzv. AH, Ser. хим. **2010**, 827.] (f) Usachev, B. I.; Bizenkov, I. A.; Sosnovskikh, V. Y. *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *56*, 558. [Иzv. AH, Ser. хим. **2007**, 537.] (g) Yachevskii, D. S.; Chizhov, D. L.; Pashkevich, K. I.; Charushin, V. N. *ARKIVOC* **2004**, (xi), 71.
6. (a) Hiyama, T. *Organofluorine Compounds. Chemistry and Application*; Yamamoto, H., Ed.; Springer: Berlin, 2000. (b) *Organofluorine Compounds in Medicinal Chemistry and Biomedical Applications*; Filler, R., Kobayashi, Y., Yagupolskii, L. M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1993.
7. Dieter, R. K. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3029. (b) Junjappa, H.; Ila, H.; Asokan, C. V. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 5423.
8. Singh, L. W.; Ila, H.; Junjappa, H. *Synthesis* **1987**, 873.
9. (a) Camps, F.; Coll, J.; Messeguer, A.; Roca, A. *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1637. (b) Pashkevich, K. I.; Fomin, A. N.; Saloutin, V. I.; Bazhenov, D. V.; Grishin, Y. K. *Russ. Chem. Bull.* **1982**, *31*, 1210. [Иzv. AH, Ser. хим. **1982**, 1359.]
10. Sevenard, D. V.; Kazakova, O.; Lork, E.; Dülcks, T.; Chizhov, D. L.; Röschenhaler, G.-V. *J. Mol. Struct.* **2007**, *846*, 87.
11. Ebraheem, K. A. K. *Monatsh. Chem.* **1991**, *122*, 157.
12. (a) Севенард, Д. В. Дис. канд. хим. наук; Екатеринбург, 2001. <http://www.dissertat.com/content/2-polifloratsilzame-shchennye-tsikloalkanony-i-laktony-struktura-i-khimicheskie-svoistva> (b) Sevenard, D. V.; Röschenhaler, G.-V.; Bilkis, I.; Kodess, M. I.; Chizhov, D. L.; Pashkevich, K. I. In *18th International Symposium on Fluorine Chemistry, Book of Abstracts*; Bremen, 2006, p. 180.
13. (a) Minkin, V. I.; Minyaev, R. M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1247. (b) Berseneva, V. S.; Tkachev, A. V.; Morzherin, Y. Y.; Dehaen, W.; Luyten, I.; Toppet, S.; Bakulev, V. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2133.
14. Kucsman, Á.; Kapovits, I.; Czugler, M.; Párkányi, L.; Kálmán, A. *J. Mol. Struct.* **1989**, *198*, 339.
15. (a) Potts, K. T.; Winslow, P. A. *Synthesis* **1987**, 839. (b) Lubbe, M.; Bendrath, F.; Trabhardt, T.; Villinger, A.; Fischer, C.; Langer, P. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 5998. (c) Liang, D.; Wang, M.; Bekturhun, B.; Xiong, B.; Liu, Q. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1593. (d) Ouyang, Y.; Dong, D.; Yu, H.; Liang, Y.; Liu, Q. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 206.
16. Granovsky, A. A. *Firefly. Version 8*. <http://classic.chem.msu.ru/gran/firefly/index.html>
17. Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.