

УДК 547.789–547.789.4

А.В. Рудниченко, В.М. Тимошенко, Ю.Г. Шермолович

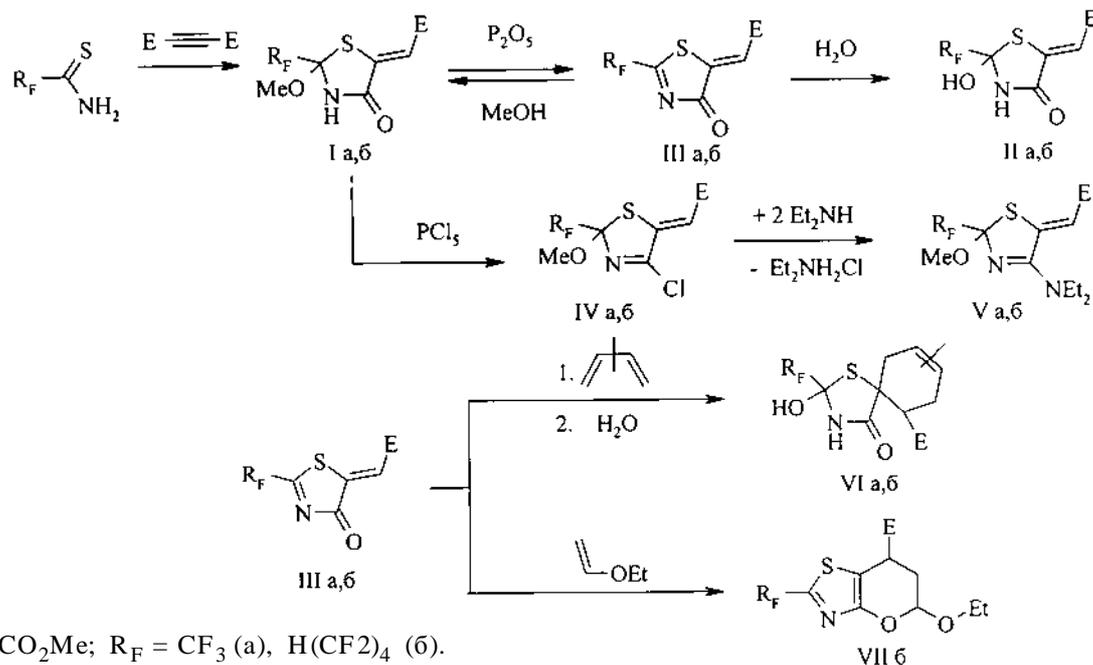
## ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1,3-ТИАЗОЛИДИН-4-ОНОВ

Установлено, что щелочной гидролиз 2-метокси-2-полифторалкил-5-метоксикарбонилметилден-1,3-тиазолидин-4-онов приводит к образованию 2-метокси-2-полифторалкил-4-оксо-1,3-тиазолидин-5-илиден-уксусных кислот. Реакции 2-гидрокси-2-полифторалкил-5-метоксикарбонилметилден-1,3-тиазолидин-4-онов и 2-гидрокси-8,9-диметил-2-полифторалкил-6-метоксикарбонил-4-оксо-1-тиа-3-аза-спиро[4,5]деценов с первичными алифатическими аминами и аммиаком протекают с раскрытием тиазолидинового цикла с образованием амидов полифторированных карбоновых кислот и производных  $\beta$ -меркапто-карбоновых кислот.

Ранее [1] мы сообщали о синтезе фторсодержащих производных тиазолидин-4-онов (I, II) и тиазолин-4-онов (III) из первичных амидов полифторалкантионкарбоновых кислот и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты. Соединения I, III оказались удобными исходными для получения ряда фторсодержащих гетероциклов: 4-хлортиазолинов (IV), 4-диалкиламинотиазолинов (V) [1], 1-тиа-3-аза-спиро[4,5]-деценов (VI) и дигидропиранотиазола (VII) [2] (схема).

Цель настоящей работы — изучение новых

синтетических возможностей тиазолидин-4-онов (I, II), основанных на использовании превращений экзоциклической сложноэфирной функции и гидроксильной группы в положении 2 тиазолидинового цикла. Такие превращения особенно интересны с точки зрения возможного использования этих гетероциклов как базовых соединений в синтезах структурно гомогенных библиотек, основанных на использовании карбоксильных и гидроксильных групп [3]. Для этого, в первую очередь, нам предстояло выяснить устойчивость фторсодержащих гетероцикличес-

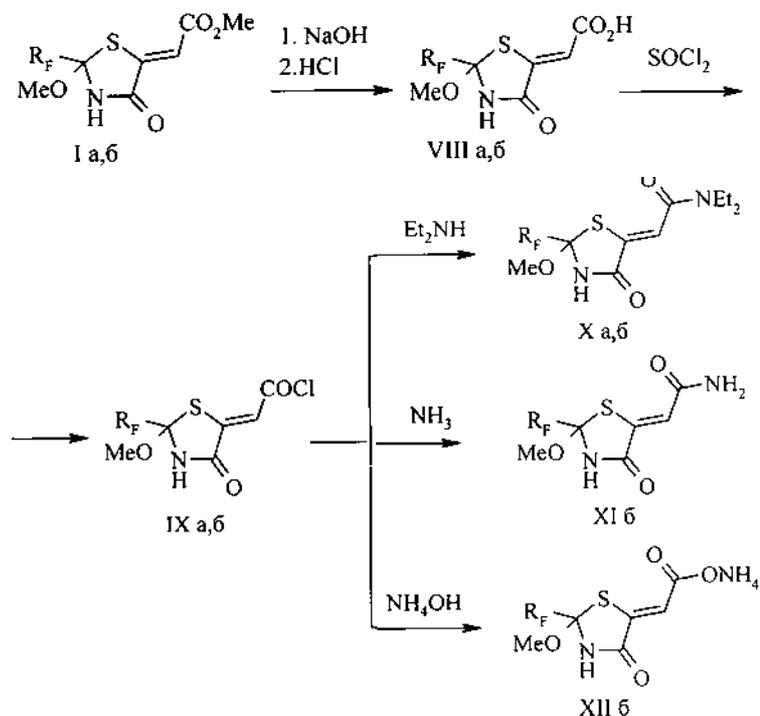


\* Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины, проект 03.07/00008.

© А.В. Рудниченко, В.М. Тимошенко, Ю.Г. Шермолович, 2005

ких систем (I, II) в условиях превращений сложноэфирной и гидроксильной групп.

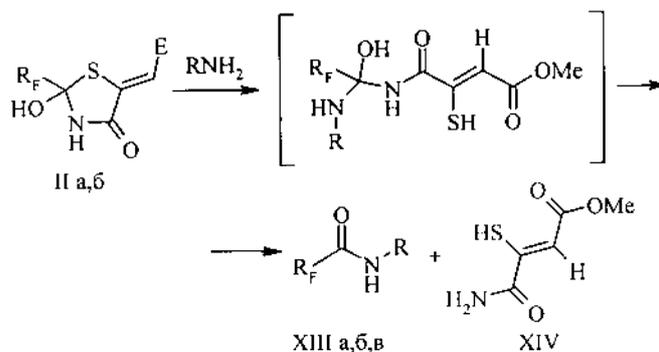
Тиазолидин-4-оны (I) легко превращаются в соответствующие кислоты VIII в условиях щелочного гидролиза. Соединения VIII — кристаллические высокоплавкие вещества, растворимые только в полярных растворителях. При действии на них хлористого тионила образуются хлорангидриды (IX). Последние легко образуют амиды (X, XI) при реакции с аммиаком и диэтиламином или соль (XII) при реакции с водным аммиаком:



Попытки получить амиды при действии на эфиры I непосредственно аммиака или диэтиламина не привели к желаемому результату. Соединения I не изменяются при длительном действии указанных реагентов при 85—90 °С.

Не реагируют с диэтиламином и 2-гидрокси-тиазазолидин-4-оны (II). Однако при реакции этих соединений с аммиаком или первичным алкиламином происходит разрушение гетероцикла с образованием амидов фторированных кислот (XIII) и эфира β-карбамоилакриловой кислоты (XIV), содержащей сульфгидрильную группу. Учитывая полученные ранее [2] данные, согласно которым в молекуле I а сложноэфирная и карбонильная группы в положении 4 гетероцикла находятся в транс-положении, вероятно, что соединение XIV является произ-

водным фумаровой кислоты:

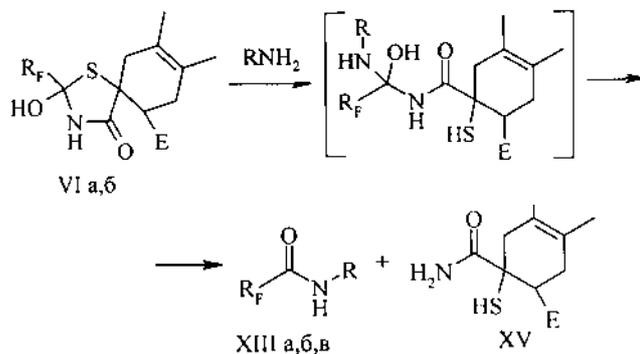


E = CO<sub>2</sub>Me; R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub> (а), H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (б,в);  
R = H (XIII б), *i*-Bu (XIII а,в).

Следует отметить, что в литературе имеются сведения о раскрытии тиазолидин-4-оновых циклов других типов при действии первичных аминов [4, 5], но при этом разложения продуктов раскрытия цикла не происходит. По-видимому, в нашем случае это связано с неустойчивостью промежуточно образующихся производных полифторалканкарбонных ортокислот.

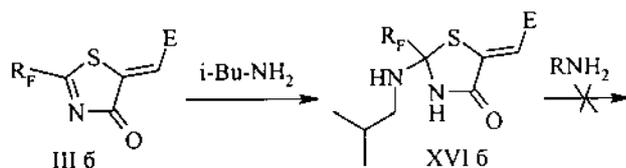
Изученная нами реакция чувствительна к природе первичного амина. Менее основные первичные ароматические амины не реагируют с соединениями II даже при длительном нагревании до 90 °С в присутствии триэтиламина.

Аналогичным образом, при действии аммиака или изобутиламина на производные 1-тиа-3-аза-спиро[4,5]децена (VI), происходит расщепление тиазолидинового цикла с образованием амидов (XIII) и амида циклогексендикарбонной кислоты (XV), содержащего сульфгидрильную группу:



E = CO<sub>2</sub>Me; R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub> (а), H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (б, в);  
R = H (XIII б), *i*-Bu (XIII а,в).

Замена гидроксильной группы в молекуле II б на алкиламиногруппу повышает устойчивость тиазолидинового цикла к действию первичных аминов. Соединение XVI, полученное нами при реакции тиазолин-4-она (III б) с изобутиламином, не реагирует с аммиаком и первичными алкиламинами:



E = CO<sub>2</sub>Me; R<sub>F</sub> = H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; R = H, *i*-Bu.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>19</sup>F измерены на приборе Varian VXR-300 с рабочими частотами 299.9, 75.4 и 282.2 МГц соответственно. Растворитель — CDCl<sub>3</sub>, внутренние стандарты — ТМС и гексафторбензол (δ<sub>F</sub> = -162.9 м.д.); химические сдвиги приведены в шкале δ. Масс-спектры записаны на приборе МХ-1321. Соединения I а,б синтезированы в соответствии с методикой, описанной в работе [1], соединения II а,б; III а,б; VI а,б; VII б — с методикой, описанной в работе [2].

**Кислоты VIII.** К 4.85 ммоль тиазолидина I б прибавляли 3.8 г 10 %-го водного раствора NaOH и смесь выдерживали 4 ч при перемешивании в вакууме 10 мм рт. ст.; прибавляли 50 мл воды и подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH 3—4. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали 100 мл воды, 100 мл хлороформа и перекристаллизовывали. Из 1.85 г соединения I б получено 1.70 г (95.5 %) 2-метокси-4-оксо-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил)-тиазолидин-5-илиден-уксусной кислоты VIII б в виде коричневатого порошка (т.пл. 219—220 °С, из смеси вода : метанол = 10:3). Спектр ПМР (DMCO-*d*<sub>6</sub>): 3.36 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 6.65 с (1H, CH=), 7.04 т.т (1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub>=51 Гц, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub>=5 Гц), 10.87 с (1H, NH), 13.37 уш.с (1H, OH). Спектр <sup>19</sup>F ЯМР (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ<sub>A</sub> -115.6 и δ<sub>B</sub> -118.3 АВ (2F, CF<sub>2</sub>-C-S; J<sub>AB</sub>=272 Гц), δ<sub>A</sub> -119.6 и δ<sub>B</sub> -121.6 АВ (2F, CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-C-S; J<sub>AB</sub>=300 Гц), -129.9 м (2F, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -138.5 т.м (2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub>=51 Гц). Масс-спектр (M/z, I ≥ 20 %): 260, 188, 102, 85, 58.

Найдено, %: С 30.89; Н 1.78; N 3.64; S 8.27. C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>F<sub>8</sub>NO<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 30.86; Н 1.81; N 3.60; S 8.24.

Аналогично из 0.5 г соединения I а получа-

ли 0.4 г (84.5%) 2-метокси-4-оксо-2-трифторметил-тиазолидин-5-илиден-уксусной кислоты VIII а в виде серо-коричневатого порошка (т.пл. 233—234 °С, из смеси вода : метанол = 10:3). Спектр ПМР (DMCO-*d*<sub>6</sub>): 3.36 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 6.68 с (1H, CH=), 11.03 с (1H, OH), 13.37 уш.с (1H, NH). Спектр <sup>19</sup>F ЯМР (DMSO-*d*<sub>6</sub>): -81.12 с (3F, CF<sub>3</sub>). Масс-спектр (M/z, I ≥ 20 %): 188, 128, 102, 85, 69, 58.

Найдено, %: С 32.64; Н 2.39; N 5.49; S 12.41. C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 32.69; Н 2.35; N 5.45; S 12.47.

**Хлорангидриды IX.** К суспензии 0.64 ммоль кислоты VII б в 30 мл бензола прибавляли эквимолярное количество хлористого тионила, одну каплю ДМФА и кипятили с обратным холодильником 8.5 ч. Растворитель упаривали, и в остатке получали соединение IX в виде темного масла. Из 0.25 г кислоты VII б получено 0.26 г 2-метокси-4-оксо-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил)-тиазолидин-5-илиден-ацетил хлорида IX б с количественным выходом. Спектр ПМР (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 2.73 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 5.14 т.т (1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub>=51 Гц, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub>=5 Гц), 6.95 с (1H, CH=), 8.08 уш.с (1H, OH). Спектр <sup>19</sup>F ЯМР (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ<sub>A</sub> -115.6 и δ<sub>B</sub> -118.8 АВ (2F, CF<sub>2</sub>-C-S, J<sub>AB</sub>=272 Гц), δ<sub>A</sub> -120.6 и δ<sub>B</sub> -122.0 АВ (2F, CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-C-S, J<sub>AB</sub>=307 Гц), -130 м (2F, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -137 дм (2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub>=51 Гц).

Найдено, %: Cl 8.65; N 3.49; S 7.82. C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>ClF<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, %: Cl 8.70; N 3.44; S 7.87.

Аналогично из 0.35 г соединения VIII а получено 0.38 г 2-метокси-4-оксо-2-трифторметил-тиазолидин-5-илиден-ацетил хлорида IX а в виде коричневого масла с количественным выходом. Спектр ПМР (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 2.66 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 6.91 с (1H, CH=), 7.92 уш.с (1H, NH). Спектр <sup>19</sup>F ЯМР (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): -81.51 с (3F, CF<sub>3</sub>).

Найдено, %: Cl 12.28; N 5.09; S 11.65. C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>ClF<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, %: Cl 12.86; N 5.08; S 11.63.

**Диэтиламиды X.** К 0.6 ммоль хлорангидрида IX б в 25 мл бензола прибавляли 1.2 ммоль диэтиламина и при перемешивании выдерживали 20 ч при комнатной температуре. Отфильтровывали осадок хлоргидрата диэтиламина и фильтрат упаривали. Остаток перекристаллизовывали из смеси гексан : эфир = 3:2. Из 0.26 г соединения IX б получали 0.175 г (62 %) N,N-диэтил-2-метокси-4-оксо-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил)-тиазолидин-5-илиден-ацетамида

X б в виде белых иголок (т.пл. 101—102 °С). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 1.18 тр (3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 тр (3H, CH<sub>3</sub>), 3.46 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 3.48 кв (4H, 2CH<sub>2</sub>), 6.04 т.т (1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub>=52 Гц, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub>=5 Гц), 7.24 с (1H, CH=), 7.4 уш.с (1H, NH). Спектр <sup>19</sup>F ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>A</sub>-116.8 и δ<sub>B</sub>-119.8 АВ (2F, CF<sub>2</sub>-C-S, J<sub>AB</sub>=279 Гц), δ<sub>A</sub>-121.4 и δ<sub>B</sub>-123.1 АВ (2F, CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-C-S, J<sub>AB</sub>=301 Гц), -131.3 м (2F, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -138.32 д.м (2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub>=52 Гц). Масс-спектр (M/z, I ≥ 20 %): 85, 72, 58.

Найдено, %: С 37.9; Н 3.61; N 6.39; S 7.26. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>F<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 37.84; Н 3.63; N 6.30; S 7.22.

Аналогично из 0.36 г соединения IX а получали 0.29 г (71.6 %) N,N-диэтил-2-метокси-4-оксо-2-трифторметил-тиазолидин-5-илиден-ацетамид X а в виде светло-коричневых иголок (т.пл. 150—152 °С, из смеси гексан : эфир = 3:2). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 1.18 тр (3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 тр (3H, CH<sub>3</sub>), 3.46 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 3.48 кв (4H, 2CH<sub>2</sub>), 7.24 с (1H, CH=), 7.8 уш.с (1H, NH). Спектр <sup>19</sup>F ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): -83.0 с (3F, CF<sub>3</sub>). Масс-спектр (M/z, I ≥ 20 %): 185, 85, 72, 58.

Найдено, %: С 42.36; Н 4.79; N 9.01; S 10.31. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 42.30; Н 4.84; N 8.97; S 10.27.

Амид XI. В раствор 2.18 ммоль соединения IX б в 10 мл эфира пропускали ток сухого аммиака в течение 4 ч. Отфильтровывали выпавший осадок хлористого аммония, фильтрат упаривали и остаток перекристаллизовывали из смеси бензол : этанол = 1:1. Из 0.89 г хлорангидрида IX б получено 0.63 г (75 %) 2-метокси-4-оксо-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил)-тиазолидин-5-илиден-ацетамид XI (т.пл. 185—187 °С). Спектр ПМР (DMCO-d<sub>6</sub>): 3.34 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 6.88 с (1H, CH=), 7.04 т.т (1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub>=42.3 Гц, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub>=4.6 Гц), 7.64 с (1H, NH), 8.0 с (1H, NH), 10.62 с (1H, NH). Спектр <sup>19</sup>F ЯМР (DMCO-d<sub>6</sub>): δ<sub>A</sub>-115.5 и δ<sub>B</sub>-118.1 АВ (2F, CF<sub>2</sub>-C-S, J<sub>AB</sub>=274 Гц), δ<sub>A</sub>-119.6 и δ<sub>B</sub>-121.6 АВ (2F, CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-C-S, J<sub>AB</sub>=300 Гц), -129.9 м (2F, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -138.3 дм (2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub>=42.3 Гц). Масс-спектр (M/z, I ≥ 20 %): 260, 187, 129, 101, 85, 58.

Найдено, %: С 30.98; Н 2.00; N 7.29; S 8.31. C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>F<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 30.94; Н 2.08; N 7.22; S 8.26.

Аммонийная соль XII. К 1.0 ммоль хлорангидрида IX б прибавляли 0.18 мл 25 %-го водного раствора аммиака и выдерживали при перемешивании 15 ч. Воду упаривали и остаток перекристаллизовывали из хлористого метилена. Из 0.42 г хлорангидрида IX б получали

0.38 г (89 %) аммонийной соли 2-метокси-4-оксо-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил)-тиазолидин-5-илиден-уксусной кислоты XII в виде белого порошка (т.пл. 208—209 °С). Спектр ПМР (DMCO-d<sub>6</sub>): 3.2 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 6.8 с (1H, CH=), 7.01 т.т (1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub>=47.7 Гц, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub>=4.7 Гц), 7.8 уш.д (4H, NH<sub>4</sub>). Спектр <sup>19</sup>F ЯМР (DMCO-d<sub>6</sub>): δ<sub>A</sub>-115.8 и δ<sub>B</sub>-118.3 АВ (2F, CF<sub>2</sub>-CS, J<sub>AB</sub>=285 Гц), δ<sub>A</sub>-119.7 и δ<sub>B</sub>-121.6 АВ (2F, CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CS, J<sub>AB</sub>=299 Гц), -130.0 м (2F, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -138.67 д.м (2F, CHF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub>=47.7 Гц). Масс-спектр (M/z, I ≥ 20 %): 260, 187, 129, 101, 85, 58.

Найдено, %: С 30.78; Н 2.60; N 7.19; S 8.21. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>F<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 30.78; Н 2.58; N 7.18; S 8.22.

Амиды XIII и XIV. В раствор 1.72 ммоль гидрата II б или II а в 25 мл ацетонитрила пропускали эквимолярное количество аммиака при -10 °С или прибавляли 1.72 ммоль изобутиламина. Выдерживали при перемешивании 10 ч и упаривали растворитель. Остаток выдерживали в вакууме 0.06 мм рт. ст. при 45 °С в течение 40 ч, при этом амиды XIII конденсировались в ловушку. Остаток растворяли в хлороформе и фильтровали через силикагель, после упаривания хлороформа получали соединение XIV в виде коричневого масла. Из 0.68 г соединения II б получали 0.48 г (91 %) N-изобутил-1,1,2,2,3,3,4,4-октафторвалерамида XIII в (т.кип. 98—100 °С/ 14 мм рт. ст.). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 5.39 д (6H, 2CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.9 Гц), 1.87 м (1H, CH), 3.2 тр (2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.9 Гц), 6.19 т.т (1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub>=52.5 Гц, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub>=5.6 Гц), 6.69 уш.с (1H, NH). Спектр <sup>19</sup>F ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): -121.49 м (2F, CF<sub>2</sub>-C-S), -126.46 м (2F, CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-C-S), -131.11 м (2F, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), -138.68 дм (2F, CHF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub>=52.5 Гц).

Найдено, %: С 35.91; Н 3.72; N 4.66. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>F<sub>8</sub>NO. Вычислено, %: С 35.89; Н 3.68; N 4.65.

Из 0.68 г соединения II б получено 0.21 г (71 %) метилового эфира 3-карбамоил-3-меркапто-акриловой кислоты XIV. Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 3.13 тр (1H, SH, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub>=6 Гц), 3.67 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 5.9 уш.с (1H, NH), 6.0 уш.с (1H, NH), 6.6 с (1H, CH=).

Найдено, %: С 37.21; Н 4.42; N 8.66; S 19.83. C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 37.26; Н 4.38; N 8.69; S 19.89.

Аналогично из 0.51 г соединения II б получали 0.27 г (84 %) 1,1,2,2,3,3,4,4-октафторвалерамида XIII б. Вещество XIII б аналогично описанному в работе [6] по своим физико-химическим свойствам. Из 0.51 г соединения II б

получали 0.15 г (71.7 %) метилового эфира 3-карбамоил-3-меркапто-акриловой кислоты XIV.

Аналогично из 0.87 г соединения II а получали 0.37 г (67.3 %) *N*-изобутил-трифторацетамида XIII а. Вещество XIII а аналогично описанному в работе [7] по своим физико-химическим свойствам. Из 0.87 г соединения II а получали 0.432 г (79.4 %) метилового эфира 3-карбамоил-3-меркапто-акриловой кислоты XIV.

Аналогично из 0.87 г соединения VI а или из 0.51 г соединения VI б получали 0.37 г (67.3 %) *N*-изобутил-1,1,2,2,3,3,4,4-октафторвалер-амида XIII в или 0.16 г (62.7 %) *N*-изобутил-трифторацетамида XIII а.

Из 0.87 г соединения XI или из 0.51 г соединения XII получали 0.34 г (76 %) или 0.26 г (71 %) метилового эфира 6-карбамоил-6-меркапто-3,4-диметил-циклогекс-3-енкарбоновой кислоты XV в виде белых кристаллов (т.пл. 90—92 °С, из смеси петролейный эфир :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 10:3$ ). Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.62 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.68 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.03  $\text{H}_A$  часть АВХ, (1H,  $\text{C}^2\text{H}_A$ ,  $J_{AB}=18$  Гц), 2.37 д,  $\text{A}_2$  часть  $\text{A}_2\text{X}$  (2H,  $\text{C}^5\text{H}_A$ ,  $\text{H}_A$ ,  $^3J_{AX}=8$  Гц), 2.70  $\text{H}_B$  часть АВХ (1H,  $\text{C}^2\text{H}_B$ ,  $J_{AB}=18$  Гц,  $^4J_{BX}=2$  Гц), 2.85  $\text{H}_X$  часть АВХ (1H,  $\text{SH}_X$ ,  $^4J_{XB}=2$  Гц), 3.41 т,  $\text{H}_X$  часть  $\text{A}_2\text{X}$  (1H,  $\text{C}^6\text{H}_X$ ,  $^3J_{XA}=8$  Гц), 3.69 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.56 уш.с (1H, NH), 7.31 уш.с (1H, NH). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ацетон- $d_6$ ): 18.5 с ( $\text{CH}_3$ ), 18.8 с ( $\text{CH}_3$ ), 33.2 с ( $\text{CH}_2$ ), 45.1 с ( $\text{CH}_2$ ), 45.8 с (CH), 51.7 с ( $\text{OCH}_3$ ), 52.5 с (C—SH), 122.9 с (C— $\text{CH}_3$ ), 124.8 с (C— $\text{CH}_3$ ), 174.7 с (CO), 177.3 с (CO). Масс-спектр ( $M/z$ ,  $I \geq 20$  %): 210, 165, 150, 107.

Найдено, %: С 54.27; Н 7.08; N 5.79; S 13.21.  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$ . Вычислено, %: С 54.3; Н 7.04; N 5.76; S 13.18.

*Тиазолидин XVI*. К раствору 1.08 ммоль тиазолина III б в 35 мл бензола прибавляли эквивалентное количество изобутиламина и выдерживали 18 ч при перемешивании в токе аргона. Растворитель упаривали и остаток перекристаллизовывали из смеси гексан : эфир = 3:1. Из 0.40 г тиазолина III а получали 0.39 г (83 %) метилового эфира 2-изобутиламино-4-оксо-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторбутил-тиазолидин-5-илиден-уксусной кислоты XVI в виде желтоватых иголок (т.пл. 146—147 °С). Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.91 с (3H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}=6.5$  Гц), 0.93 с (3H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}=6.5$  Гц), 1.72 м (1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}=6.5$  Гц), 2.02 м (1H,  $\text{NH}-\text{CH}_2$ ),  $\delta_A$  2.42 и  $\delta_B$  2.69 АВ мультиплетов (2H,  $\text{CH}_2$ ,

$J_{AB}=18.6$  Гц), 3.83 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.03 т.т (1H,  $\text{HCF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}=52.2$  Гц,  $^3J_{\text{HF}}=5.4$  Гц), 6.84 с (1H,  $\text{CH}=\text{)$ , 6.99 уш.с (1H, NH). Спектр  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_A$ -114.2 и  $\delta_B$ -117.1 АВ (2F,  $\text{CF}_2-\text{CS}$ ,  $J_{AB}=284$  Гц),  $\delta_A$ -118.8 и  $\delta_B$ -121.7 АВ (2F,  $\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CS}$ ,  $J_{AB}=295$  Гц), -129.9 м (2F,  $\text{HCF}_2-\text{CF}_2$ ), -138.05 АВ (2F,  $\text{CHF}_2$ ,  $J_{AB}=312$  Гц,  $^2J_{\text{FH}}=52.2$  Гц). Масс-спектр ( $M/z$ ,  $I \geq 20$  %): 444, 327, 299, 144, 116.

Найдено, %: С 37.87; Н 3.69; N 6.28; S 7.29.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, %: С 37.84; Н 3.63; N 6.30; S 7.22.

**РЕЗЮМЕ.** Встановлено, що лужний гідроліз 2-метокси-2-поліфторалкіл-5-метоксикарбонілметилєн-1,3-тіазолідин-4-онів призводить до утворення 2-метокси-2-поліфторалкіл-4-оксо-1,3-тіазолідин-5-ілїденцтових кислот. Реакції 2-гідрокси-2-поліфторалкіл-5-метоксикарбонілметилєн-1,3-тіазолідин-4-онів та 2-гідрокси-8,9-диметил-2-поліфторалкіл-6-метоксикарбоніл-4-оксо-1-тіа-3-аза-спіро[4,5]деценів із первинними алїфатичними амінами та аміаком проходять з розкриттям тіазолїдинового циклу з утворенням амїдів поліфторованих карбонових кислот та похідних β-меркапто-карбонових кислот.

**SUMMARY.** Alkali hydrolysis of the 2-methoxy-2-polyfluoroalkyl-5-metoxycarbonylmethylene-1,3-thiazolidin-4-ones leads to 2-metoxy-2-polyfluoroalkyl-4-oxo-1,3-thiazolidin-5-ylidene-acetic acids formation. Treatment of the 2-hydroxy-2-polyfluoroalkyl-5-metoxycarbonylmethylene-1,3-thiazolidin-4-ones and 2-hydroxy-8,9-dimethyl-2-polyfluoroalkyl-6-metoxycarbonyl-4-oxo-1-thia-3-aza-spiro[4,5]decenes with a primary aliphatic amines and with an ammonia affords thiazolidine ring cleavage and leads to the polyfluoroalkancarboxylic amides and β-mercapto-carboxylic acid derivatives.

1. Rudnichenko A.V., Timoshenko V.M., Shermolovich Yu.G. // J. Fluorine Chem. -2004. -125. -P. 439—444.
2. Rudnichenko A.V., Timoshenko V.M., Chernega A.N. et al. // J. Fluorine Chem. -2004. -125, № 10. -P. 1351—1356.
3. Lam K.S., Lebl M., Krchnak V. // Chem. Rev. -1997. -97, № 2. -P. 411—448.
4. Мандругин А. А., Федосеев В. М., Родюнин А. А., Семенов М.Н. // Химия гетероцикл. соединений. -2001. -№ 3. -С. 390—393.
5. Ali M.L., Abou-State A., Ibrahim A.F. // J. Prakt. Chem. -1974. -316. -P. 147—162.
6. Carnahan J.E., Sampson H.G. // Chem. Abstr. -1953. -48, 7048f, 1953-07-21.
7. Кнунянц И.Л. и др. // Изв. Акад. наук РСФСР. Сер. хим. -1966. -С. 1377—1382.