ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ГАРАГАН ИВАН АЛЕКСАНДРОВИЧ

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СУЛЬФОНАМИДИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СУБСТРАТОВ – ПУТЬ К НОВЫМ АМИДИНАМ И ГЕТЕРОЦИКЛАМ

1.4.3. Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук Москалик М.Ю.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. Аминирование и гетероциклизация алкенов и диенов сульфонамидами и их производными в окислительных условиях (Литературный обзор)7
1.1. Аминирование алкенов и диенов <i>N</i> -галоген- и <i>N</i> , <i>N</i> -дигалогензамещёнными сульфонамидами
1.2. Присоединение сульфонамидов и ацетамидов к алкенам и диенам в присутствии галогенсодержащих окислителей12
1.2.1. Присоединение сульфонамидов к алкенам и диенам в присутствии NBS12
1.2.2. Присоединение ацетамидов к алкенам в присутствии NBS
1.2.3. Присоединение сульфонамидов и ацетамидов к алкенам и диенам в присутствии иодсодержащих окислительных систем
1.2.4. Сульфонамидирование алкенов и диенов в присутствии других окислителей, <i>N</i> -тозилиминофенилиодинана и сульфонилазидов
ГЛАВА 2. Окислительное сульфонамидирование непредельных субстратов – путь к новым амидинам и гетероциклам (Обсуждение результатов)
2.1 Окислительное трифламидирование алкенов
2.2. Реакции трифламида с диенами и триенами в присутствии NBS и t-BuOCl+NaI 37
2.3. Сульфонамидирование камфена
2.4. Реакции трифламида с аллилсодержащими соединениями в присутствии NBS 53
2.5. Реакции сульфонамидов с непредельными силанами в присутствии NBS и <i>t</i> -BuOCl+NaI
2.6. Циклизация амидинов и аминоэфиров под действием оснований
ГЛАВА 3. Методические подробности (Экспериментальная часть)
3.1 Трифламидирование производных стирола68
3.2 Трифламидирование диенов78
3.3 Сульфонамидирование камфена
3.4 Трифламидирование аллильных производных101
3.5 Сульфонамидирование непредельных силанов107
ВЫВОДЫ
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Широкий ряд биологически активных соединений, лекарственных препаратов и строительных блоков в синтетической органической химии содержат в своем составе атомы азота, поэтому развитие и совершенствование методов формирования химической связи C-N остается важной и актуальной задачей органической химии, зачастую требующей нетривиальных решений. Окислительное присоединение *N*-нуклеофилов к самым различным субстратам, содержащим одну или несколько связей С=С, представляет собой эффективный и элегантный метод формирования связи углерод-азот. Кроме того, окислительное аминирование алкенов и диенов является одним из немногих подходов для реализации подобных превращений в случае, когда в качестве аминирующих агентов используются слабые *N*-нуклеофилы, к которым относятся и сульфонамиды. Окислительное сульфонамидирование непредельных субстратов предполагает два основных подхода. Первый заключается в использовании предварительно активированного или окисленного сульфонамидного реагента, содержащего реакционноспособные связи, в основном, *N*-галоген (RSO₂NHHal или RSO₂NHal₂). Однако подобный подход часто накладывает множество ограничений, в том связанных с высокой реакционной способностью таких соединений: числе. нестабильность на воздухе и узкие границы применимости в ряду алкенов и диенов, дополнительное количество стадий получения целевого продукта. Второй подход предполагает аминирование связи C=C сульфонамидами RSO₂NH₂ в присутствии окислителя в качестве третьей компоненты реакции. В данной работе представлены исследования на основе второй методологии аминирования алкенов и диенов, которая позволяет проводить химическое взаимодействие в одну препаративную стадию с образованием азотсодержащих линейных и гетероциклических широкого ряда производных, включая вицинальные диаминопроизводные, галогенаминопроизводные, *N*-сульфонилзамещенные ацетамидины, азиридины, пирролидины, имидазолины и азотсодержащие продукты бициклического строения.

Сульфонамиды – широкий класс органических азотсодержащих соединений, которые находят применение во многих областях химии, медицины и сельского хозяйства. С точки зрения органического синтеза, сульфонамиды – удобные аминирующие реагенты вследствие своей доступности, стабильности и реакционной способности. Возможность варьирования заместителей у атома серы, используя алкильные, арильные, перфторалкильные сульфонамиды, позволяет изменять реакционную способность данных реагентов в исследуемых реакциях в зависимости от выбранных условий и субстратов. Значительная часть работы посвящена синтезу *N*-сульфонилзамещенных ацетамидинов в реакциях окислительного присоединения сульфонамидов к непредельным субстратам в среде ацетонитрила. Амидины являются азотистыми аналогами карбоновых кислот и содержат два атома азота (амино- и иминогруппу) в геминальном положении, что делает их важными полупродуктами в органическом синтезе азотсодержащих производных. Одной из главных задач работы является синтез *N*-трифторметилсульфонилзамещенных производных (трифламидов), которые, благодаря наличию в структуре CF₃SO₂-группы, занимают в ряду сульфонамидов особое место. Трифламиды являются сильными NH-кислотами и сильными донорами водородных связей, что, безусловно, влияет на реакционную способность по сравнению с алкил- или арилзамещенными аналогами, часто приводя к образованию неожиданных продуктов и необычному направлению протекания химических превращений.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами НИР ИрИХ СО РАН по теме "Синтез, экспериментальное и теоретическое изучение пространственного и электронного строения И химических свойств гетероатомных производных кремнийорганических и фторорганических соединений и допированных гетероатомами углеродных наноматериалов", (Регистрационный номер: 122041100027-8. Отдельные направления работы были поддержаны грантами РНФ (грант № 22-73-00105 "Амидирование монотерпенов в присутствии окислителей – как путь к новому типу лекарственных средств", грант № 22-13-00036 "Новые гетероциклические И полифункциональные соединения на основе реакций окислительного амидирования – синтез, строение, реакционная способность").

Цель работы: разработка новых методов синтеза *N*-сульфониламидинов и замещенных сульфонамидов в реакциях окислительного аминирования и гетероциклизации алкенов и диенов.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

 На основе реакций сульфонамидов с производными стирола, аллилсодержащими субстратами и винилсиланами в среде ацетонитрила в присутствии *N*-галогенсукцинимидов разработать эффективный метод синтеза *N*-сульфонилацетамидинов.

• Исследовать возможность использования сопряженных и несопряженных диенов в качестве субстратов для синтеза *N*-сульфонилацетамидинов или гетероциклизации диенов сульфонамидами в рассматриваемых условиях.

• Установить влияние выбранных окислителей и аминирующих агентов на выход и соотношение целевых и побочных продуктов исследуемых реакций.

4

• Исследовать возможность гетероциклизации полученных *N*-сульфонилацетамидинов под действием оснований.

Научная новизна и практическая значимость работы.

• Систематически исследованы реакции окислительного аминирования алкенов, диенов и винилсиланов сульфонамидами в присутствии *N*-бромсукцинимида (NBS) в среде ацетонитрила. Разработан метод синтеза *N*-сульфонилзамещенных ацетамидинов путем взаимодействия субстрата, сульфонамида, NBS и растворителя. Реакции трифламида с производными стирола в ацетонитриле в присутствии NBS приводит к образованию вицинальных диаминов, содержащих ацетамидную и трифламидную группы.

• Впервые изучены реакции сульфонамидирования 1,1,3,3-тетраметил-1,3дивинилдисилоксана, (аллилокси)триметилсилана, триметокси(винил)силана и трис(2метоксиэтокси)винилсилана трифламидом аренсульфонамидами. Установлена И зависимость направления реакции от выбора окислителя. В присутствии t-BuOI для трифламида реакции с дивинилдисилоксаном протекают как гетероциклизация с образованием 1,4,2,7-оксазадисилепана и 3-окса-6,8-диаза-2,4-дисилабицикло[3.2.2]нонана. В реакции с участием нозиламида образуются продукты азиридинирования по обеим двойным связям. В присутствии NBS дивинилдисилоксан и винилсиланы дают *N*-сульфонилацетамидины. Для (аллилокси)триметилсилана в ходе взаимодействия также происходит десилилирование субстрата с образованием замещенного морфолина.

• Впервые исследованы реакции трифламидирования аллилгалогенидов и цианистого аллила в присутствии *N*-иодсукцинимида (NIS) и NBS в среде ацетонитрила. Реакция дает ацетамидины, содержащие в своем составе, в том числе, два различных атома галогена.

• Изучены реакции окислительного трифламидирования диенов в присутствии NBS в ацетонитриле. В зависимости от строения субстрата реакции протекают как 1,2- или 1,4- присоединение с образованием ацетамидинов с высоким выходом. Обнаружена зависимость трифламидирования циклододека-1,5,9-триена от выбора окислителя. В случае NBS происходит присоединение по одной двойной связи с образованием ацетамидинов, тогда как в случае t-BuOCl/NaI происходит иодтрифламидирование и гетероциклизация с образованием 2,9-дииод-13-(трифлил)-13-азабицикло[8.2.1]тридец-5- ена.

• Впервые исследованы реакции окислительного сульфонамидирования камфена. аминирования камфена зависимости ОТ выбора Выявлены закономерности В В NBS образуются сульфонамида И окислителя. присутствии продукты

5

бромамидирования или ацетамидины. Реакции сопровождаются перегруппировкой камфенового каркаса. Напротив, в реакциях в присутствии NIS перегруппировки не происходит, а образуются исключительно ацетамидины.

 На основе реакции гетероциклизации бромзамещенных ацетамидинов в присутствии оснований разработан однореакторный метод синтеза имидазолинов с количественным выходом.

Достоверность и надежность полученных результатов заключается в использовании современных методологий синтеза и анализа полученных продуктов с использованием рентгеноструктурного анализа, ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²⁹Si, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS) и элементного анализа.

Личный вклад автора. Все изложенные в диссертации результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Автор самостоятельно планировал, выполнял эксперименты, участвовал в интерпретации экспериментальных данных, в подготовке и написании публикаций.

Апробация работы и публикации. Результаты работы были представлены на трех конференциях: "VI Научные чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского" (Иркутск, 2020 г.), "Science Present and Future: Research Landscape in the 21st century" (Иркутск, 2020 г.) и Всероссийская научная конференция "Современные проблемы органической химии" (Новосибирск, 2023 г.).

По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей и тезисы трех докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 143 страницах. Первая глава (литературный обзор) посвящена обобщению и анализу существующих подходов к реакциям сульфонамидов с непредельными субстратами; результаты собственных исследований обсуждаются во второй главе; экспериментальные подробности приведены в третьей главе. Завершается рукопись выводами и списком цитируемой литературы (176 наименований).

ГЛАВА 1. Аминирование и гетероциклизация алкенов и диенов сульфонамидами и их производными в окислительных условиях

(Литературный обзор)

Производные сульфонамидов известны своими антимикробными свойствами [1, 2]. Однако они демонстрируют также противораковую активность [3], используются как противосудорожные [4], противомигренозные [5] средства. Сульфонамиды используются как противодиабетические лекарственные препараты [6] и средства для лечения болезни Паркинсона [7]. В сельском хозяйстве их применяют в качестве акарицидов, нематицидов, инсектицидов, гербицидов и пестицидов. Из них более 50 производятся как коммерческие средства для борьбы с вредителями [8, 9].

Первым известным сульфонамидом был сульфаниламид, полученный в 1908 году и использующийся как противомикробное средство [10]. Далее на его основе был получен пронтозил, за открытие и исследование антибактериального эффекта которого в 1939 году Герхардом Домагком была получена Нобелевская премия по физиологии и медицине. Ниже представлены некоторые примеры производных сульфонамидов, применяемые в медицине [11-15] (Рис. 1), большее число таких структур представлено в обзоре [16].



Рис. 1. Производные сульфонамидов, применяемые в медицине. Производные сульфонамидов также широко используются в качестве ионных жидкостей и проводящих добавок [17].

Сульфонамиды применялись для твердофазного синтеза пептидов [18, 19]. В твердофазном синтезе сульфонамиды могут служить в качестве якорных групп. Полимерная подложка, имеющая на поверхности аминогруппы легко функционализируется обработкой сульфонилхлоридами с образованием на поверхности сульфонамидных групп. Такие якорные группы стабильны в различных условиях реакции, что позволяет алкилировать атом азота сульфонамида и подвергать сульфонамидную группу дальнейшей функционализации, так же как и с легкостью удалять ее с поверхности носителя [20].

Сульфонамиды используются в качестве реагентов для синтеза производных биарилов, стильбенов, бензоциннолинов и дибензоакридинов [21]. Известны радикальные реакции, где сульфонамидная группа выступает в качестве уходящей группы [22]. Кроме того, сульфонильная группа у атома азота является классической защитной группой [23].

В начале 2000-х годов была продемонстрирована возможность третичных арилсульфонамидов подвергаться Ni(0)-катализируемому восстановительному отщеплению сульфонамидной группы в присутствии *i*-PrMgCl и *i*-Pr₂Mg с образованием замещенных бензолов в мягких условиях и с хорошими выходами [24]. Сульфонамидная группа может быть использована в качестве активирующей во внутримолекулярной циклизации по типу Дильса–Альдера [25]. В настоящее время сульфонамиды находят применение как реагенты в реакциях кросс-сочетания [26], в синтезе лактамов [27] и других гетероциклических продуктов [28], а также как компоненты в производстве аккумуляторов на основе лития, например, бис(трифторметилсульфонил)имид лития, являющийся стабильным в жёстких химических и электрохимических условиях [29].

8

1.1. Аминирование алкенов и диенов *N*-галоген- и *N*,*N*-дигалогензамещёнными сульфонамидами

За последние три десятилетия было разработано множество высокорегио- и стереоселективных систем для аминогалогенирования алкенов с различными функциональными группами (а, β-ненасыщенные эфиры карбоновых кислот [30], а, βненасыщенные нитрилы [31], α,β-ненасыщенные кетоны [32], β-нитростиролы [33-37]). Известны работы по исследованию аминогалогенирования электронодефицитных алкенов такими азотсодержащими реагентами, как имиды и *N*-галогенимиды карбоновых кислот *N*-галогенацетамиды [38], И бензамиды [32-37], *N*,*N*-дихлоркарбамат [39], *N*-бензилкарбамат [40], *N*,*N*-дибромуретаны [41]. Например, *N*-хлорфталимид, коммерчески доступный реагент, отличается высокой стабильностью, в отличие от многих N-галогенпроизводных, что позволяет проводить реакцию при комнатной температуре (Схема 1) [38]:

Схема 1



Несмотря на то, что многие традиционные методы присоединения к алкенам предполагают получение *N*-хлорпроизводных сульфонамидов с применением газообразного хлора, либо других хлорирующих реагентов, аминогалогенирование является относительно простым и удобным способом *N*-функционализации олефинов. Продукты таких реакций содержат новые связи углерод-азот и углерод-галоген одновременно [42-47]. Первые примеры реакций аминогалогенирования известны с 1960-х годов [48, 49].

Реакции галогенсульфонамидирования алкенов *N*,*N*-дигалогенамидами -SO₂NBr₂ или -SO₂NCl₂ являются методом синтеза некоторых гетероциклических азотсодержащих соединений, таких как азиридины [50, 51], а также линейных монозамещённых амидов [50, 52] (Схема 2):



N-Алкилзамещенные сульфонамиды в присутствии источников электрофильного галогена также вступают во взаимодействие с алкенами. В реакции со стиролом были получены продукты хлорсульфонамидирования (Схема 3) [53]:



Как видно на схеме 3, в реакции используется доступный гипохлорит натрия в качестве окислителя, и реакция дает продукты с высоким выходом.

При замене реагента на натриевую соль *N*-галогенсульфонамида (например, на бромамин-Т) реакция с алкенами в присутствии каталитических количеств молекулярного иода в этилацетате приводит к образованию азиридинов (Схема 4) [54]. Иод является активатором реакции:



При сульфонамидировании алкенов трифламид ведёт себя отлично от других сульфонамидов, не содержащих атомов фтора. Сравнение их реакционной способности проведено в работе [55], где показано, что реакции *N*,*N*-дихлораренсульфонамидов с хлорметил(диметил)винилсиланом NH-*N*-хлорсодержащие дают И продукты присоединения к кратным связям. В отличие от этого, *N*,*N*-дихлортрифламид реагирует с хлорметил(диметил)винилсиланом образованием 4-хлор-3,3-диметилс 1-[(трифторэтил)сульфонил]-1,3-азасилолидина через внутримолекулярной стадию гетероциклизации (Схема 5):

Схема 5



Аналогичные реакции можно проводить и с вовлечением молекул растворителя в реакцию в качестве реагента. Известна реакция дихлорамина-Т и халконов, позволяющая получать имидазолины [56] (Схема 6):



На схеме 7 представлен предполагаемый механизм реакции на схеме 6. На первом присоединение молекулы ацетонитрила с образованием этапе происходит *N*-хлоразиридиниевого промежуточного соединения **A**. Раскрытие кольца приводит к образованию нитрильного промежуточного соединения **B**. При циклизации промежуточного соединения **B** образуется частица *N*-хлоримидазолиния **C**, которая затем подвергается 1,3-отщеплению атома хлора при группе N-Ts с образованием интермедиата **D**. Депротонирование метильной группы **D** приводит к образованию интермедиата **E**, который в свою очередь атакуется анионом хлора по S_N2-механизму с образованием конечной структуры **F**.

Схема 7



Известны реакции присоединения *N*-хлорсахарина к алкенам. Со стиролом или циклогексеном в ацетонитриле взаимодействие протекает с образованием устойчивого хлорсульфониламидина, где один из атомов азота находится в сахариновом цикле. Для получения амидина линейного строения была осуществлена реакция раскрытия цикла под действием этилата калия в этиловом спирте при охлаждении (Схема 8) [57].

Схема 8



В похожей реакции под действием дихлорамина-Т циклогексен в ацетонитриле в присутствии ацетата меди дает соответствующий амидин (Схема 9) [58]:

Схема 9



Также для аналогичных реакций были найдены и другие катализаторы (например, CuI-PPh₃ или MnO₂) [59-62].

1.2. Присоединение сульфонамидов и ацетамидов к алкенам и диенам в присутствии галогенсодержащих окислителей

1.2.1. Присоединение сульфонамидов к алкенам и диенам в присутствии NBS

С тех пор, как несколько десятилетий назад была открыта реакция аминогалогенирования, на ее основе было создано множество синтетических методов для функционализации алкенов [63-66]. Галогенфункционализация алкенов с помощью реакции электрофильного присоединения широко используется в органической химии. Впервые механизм с участием галогенониевого промежуточного соединения был предложен Робертсом и Кимбаллом [67]. Выделение и описание стабильного галогенониевого промежуточного продукта было впервые проведено в группе Ола и подтверждено более поздними исследованиями [68-76]. Общепринятый механизм данной реакции показан ниже (Схема 10):



В присутствии нуклеофилов галогенониевый катион соединения раскрывается по механизму S_N2 диастереоселективно.

Использование в качестве окислителей источников электрофильного галогена (*N*-галогенимиды карбоновых кислот, органические и неорганические гипогалогениды) позволяет реализовывать многокомпонентные реакции присоединения к кратной связи и осуществлять сборку сложных структур из нескольких относительно простых реагентов однореакторно в мягких условиях. Большинство исследований, проведенных в рамках данной диссертационной работы, являются примером подобных однореакторных превращений. Стоит отметить, что продукты, содержащие несколько функциональных групп, требуют синтеза, включающего несколько препаративных стадий [77-80].

Сульфонамиды, а также амиды карбоновых и фосфоновых кислот, обладают способностью образовывать С-N связь в реакциях окислительного присоединения к алкенам в присутствии источников электрофильного галогена с образованием монозамещённых сульфонамидных продуктов [81], азиридинов [82], морфолинов [83], имидазолинов [84] и амидинов [85, 86] (Схема 11):





В рассматриваемых условиях прямое амидирование алкенов и родственных субстратов легко протекает в отсутствие металлокомплексных катализаторов [81], как, например, реакция гликалей с бензолсульфонамидом под действием иоддиколидинперхлората (Схема 12) [87, 88].

Схема 12



Известны реакции сульфонамидирования алкенов под действием NBS в дихлорметане (Схема 13) [81]. Добавление иодида меди увеличивает выход реакции, однако она протекает и в отсутствие данной добавки:

Схема 13



На примере стирола показана возможность вовлечения в качестве реагентов не только сульфонамидов, а также ацетамидов и фосфорамидатов. Однако выходы продуктов составили 28-35%, что значительно ниже, чем с тозиламидом – 87% (Схема 14) [89]:

Схема 14



 $R = p-MeC_6H_4SO_2$, EtOCO, $p-NO_2C_6H_4CO_2$, $(PhO)_2PO$

В то же время, вовлечение во взаимодействие циклогексена, NBS, тетрагидрофурана и первичных аминов вообще не дает продуктов реакции. В этих же условиях использование слабонуклеофильных сульфонамидов, как источников азота, приводит к целевым продуктам с хорошими выходами. Самый высокий выход в 95% показал нозиламид (схема 15) [90].



Систематические исследования показали, что данная методология применима к широкому спектру как непредельных соединений, так и растворителей, играющих одновременно и роль третьей компоненты реакции в качестве О-нуклеофилов (тетрагидрофуран, 1,4-диоксан, 3,3-диметилоксетан) (схема 16) [91]:





Амидирование непредельных нитросоединений возможно в мягких условиях в присутствии NBS при комнатной температуре (Схема 17) [92]:

Схема 17



В 2011 году Брэддок и соавторы сообщили о внутримолекулярном раскрытии эпоксидного кольца под действием NBS [93]. Данная реакция была применена в синтезе морфолинов на основе нозиламида (Схема 18) [94]. Полученные соединения обладают широким спектром фармакологической активности [95].

Схема 18



Норадреналин-дофамин высвобождающее средство Фенметразин [96] и анорексигенный препарат Фендиметразин [97] могут быть эффективно получены из β-метилстирола и 3,3-диметилоксетана в качестве исходных реагентов (Схема 19) [91]:

Схема 19



Данная трехкомпонентная реакция применима для синтеза ряда морфолиновых систем (Схема 20). Стоит отметить, что оксониевый интермедиат, образующийся из монозамещенного эпоксида как О-нуклеофила, может быть раскрыт с образованием продукта марковниковского типа (путь А), так и антимарковниковского (путь В). Полученные продукты могут быть легко превращены в тризамещенные морфолины [94], которые являются важными фармакофорами [98-99].



Использование эпихлоргидрина как электронодефицитного эпоксида приводит к образованию продуков антимарковниковского типа, в то время как другие монозамещенные эпоксиды (например, пропиленоксид) дают низкую региоселективность. На схеме 21 приведён пример взаимодействия 4-замещённого метиленциклогексана с нозиламидом в присутствии пропиленоксида и NBS на первой стадии, и дальнейшей циклизацией на второй. Выходы продуктов составляют 93% и 95% соответственно.

Схема 21



Кроме превращений с участием О-нуклеофилов, описанных выше, известны реакции с участием нитрилов, молекулы которых способны участвовать в реакциях также в качестве как среды, в которой протекает реакция, так и реагентов. В присутствии галогенсодержащих окислителей сульфонамиды и алкены в среде нитрилов способны давать амидиновые продукты [100]. Последующая циклизация полученных амидинов дает соответствующие имидазолины и другие гетероциклы, имеющие практическое применение [101-107]. Например, реакция тозиламидирования α-пинена дает соответствующий амидин, претерпевающий дальнейшую гетроциклизацию (Схема 22) [108]:

Схема 22



Данная реакция сходна с реакцией Риттера и протекает по общему механизму, представленному на схеме 23:

Схема 23



Аналогичная реакция протекает при замене нитрила на диметилцианамид, в результате чего было получено гуанидиновое производное. Этот тип многокомпонентных реакций может быть применим к различным алкенам: стиролу, *α*-метилстиролу, циклооктену и другим. В качестве примера рассмотрена реакция нозиламидирования дифенилэтилена (Схема 24) [109]:

Схема 24



Известны реакции сульфонамидирования халкона в присутствии различных катализаторов в дихлорметане. С помощью варьирования катализаторов удалось добиться количественных выходов (Схема 25). Во всех случаях реакция протекала региоселективно [110].

Схема 25



Известно окислительное присоединение 4-трифторбензолсульфонамида к алкенам в присутствии *N*-галогенсукцинимидов в дихлорметане (Схема 26). С трифламидом в тех же условиях реакция не протекает [111].

Схема 26



Тозиламидирование индена сульфимином, синтезированным по известной методике [112], протекает региоселективно в дихлорметане в присутствии гидрокарбоната натрия (Схема 27) [113].



Бромониевый ион атакуется сульфимином в бензильном положении, которое лучше всего стабилизирует частичный положительный заряд. Образующийся интермедиат, гидролизуется с выделением ДМСО и сукцинимида как побочных продуктов и основного продукта тозиламидирования индена.

Исследована реакция тозиламидирования стирола как в отсутствие катализатора, так и в присутствии оксида и супероксида титана (Схема 28). Добавление супероксида титана не только меняет региоселективность, но и существенно увеличивает выход продукта [114].

Схема 28



Таблица 1. Изучение региоселективности сульфонамидирования при варьировании катализатора.

Катализатор	Выход А	Выход В
-	17%	-
TiO ₂	38%	-
$Ti(O_2)_2$	-	81%

Региоселективность сульфонамидирования зависит и от природы алкена. При тозиламидировании халкона в присутствии меди реакция идёт с образованием α -изомера, тогда как с пара-метоксизамещённым халконом образуется β -изомер (Схема 29) [64].

Схема 29



Тозиламидирование пара-метоксистирола, протекающее в присутствии NBS в дихлорметане, даёт продукт, не содержащий атома брома (Схема 30). Следовательно, NBS в данной реакции является катализатором, а не реагентом. Также проведено сравнительное исследование его аналогов как возможных катализаторов [115].



Таблица 2. Зависимость выходов реакции от природы катализатора.

Катализатор (20 мол %)	Выход
NBS	82%
<i>N</i> -бромацетамид	65%
<i>N</i> -хлорсукцинимид	25%
Пербромид пиридиния	70%
Бромид цинка	-

Известны работы, где изучено влияние количества окислителя и растворителей на реакцию тозиламидирования (Схема 31) [116]:

Схема 31



Таблица 3. Изучение наличия катализатора, природы растворителя и варьирования количества NBS на выходы реакции.

Эквивалент	Катализатор	Растворитель	Время	Выход
NBS				
1.5	-	CH_2Cl_2	24 ч	60%
1.5	PhI(OAc) ₂	CH_2Cl_2	24 ч	78%
2.0	PhI(OAc) ₂	CH_2Cl_2	24 ч	74%
2.0	PhI(OAc) ₂	CH ₃ CN	24 ч	77%
2.0	PhI(OAc) ₂	CHCl ₃	48 ч	94%
2.0	PhI(OAc) ₂	PhCH ₃	48 ч	28%
2.0	PhI(OAc) ₂	ΤΓΦ	48 ч	-
2.0	PhI(OAc) ₂	Et_2O	48 ч	-
1.5	PhI(OAc) ₂	EtOAc	48 ч	-

По данным оптимизации условий реакции можно сделать вывод, что выход в 94% может быть достигнут при использовании двух эквивалентов NBS в сочетании с каталитическими количествами фенилиодозодиацетата в хлороформе, при времени реакции в 48 часов.

Примечательно, что окислительным сульфонамидированием олефиновых азиридинов могут быть энантиоселективно получены азепаны. Таким образом, в присутствии NBS реакции расширения кольца азиридина дают возможность построения гетероциклических структур, являющихся базовыми реагентами для синтеза многих природных продуктов (Схема 32) [117].

Схема 32



Окислительное тозиламидирование алкилиденциклопропанов протекает с раскрытием цикла, но с сохранением кратной связи (Схема 33). Реакцию можно проводить в тетрагидрофуране, бензоле, хлороформе и тетрахлорметане, однако предпочтительным с точки зрения выхода растворителем служит дихлорметан [118]. При проведении реакции в тетрагидрофуране не образуются продукты с включением молекул растворителя в структуру целевого продукта, однако причины этого явления в статье не отражены.

Схема 33



В присутствии окислителей хорошо протекают реакции внутримолекулярной циклизации. Например, циклизация в присутствии NBS дает соответствующий пирролидин, содержащий атом брома (Схема 34) [119].





Результаты синтетических работ в области внутримолекулярной окислительной гетероциклизации по состоянию на 2012 год представлены в обзоре [120].

Возможно вовлечение в реакции окислительного присоединения к алкенам *N*-алкилзамещенных сульфонамидов, например, *N*-метилтозиламида (Схема 35). При варьировании растворителя для проведения реакции присоединения *N*-метилтозиламида к стиролу при нагревании лучшим образом показал себя дихлорметан в качестве реакционной среды (выход продуктов до 94%), тогда как в ацетонитриле выход составлял всего 11%, а в тетрагидрофуране реакция не протекает вовсе [121]:

Схема 35



1.2.2. Присоединение ацетамидов к алкенам в присутствии NBS

В работе [122] исследован синтез вицинальных бромаминовых соединений из 2-бензилиденмалонитрила и акриламида в присутствии NBS с добавлением карбоната натрия в дихлорметане (Схема 36). При исследовании ряда растворителей и оснований выявлено, что наибольший выход даёт использование 1.1 эквивалента карбоната натрия в дихлорметане. Также исследовались и другие реагенты (2-(4-метилбензилиденмалононитрил), 2-(4-нитробензилиденмалононитрил)), но они дают меньшие выходы.

Схема 36



Уместно также упомянуть гетероциклизацию α-цианоциннамата и ацетамида в 2-оксазолин под действием NBS в присутствии фосфата калия (Схема 37). Следует отметить, что при использовании фенилацетамида данная реакция не протекает [123].



Описана эффективная и простая методология азиридинирования стиролов под действием NBS с использованием ацетамидов, позволяющая получать желаемые продукты с умеренными выходами при очень мягких условиях реакции без использования катализаторов на основе переходных металлов (Схема 38) [124].

Схема 38



Реакция β -нитростирольных производных с акриламидом в присутствии NBS под действием этилата натрия при комнатной температуре в дихлорметане приводит к образованию вицинальных галогенаминовых продуктов с хорошими выходами до 83% (Схема 39). Для β -метил- β -нитростирола хорошие выходы (до 98%) были достигнуты в среде метанола под действием карбоната натрия. Хотя сильные электронодонорные заместители (например, -OCH₃) в пара-положении бензольного кольца дезактивируют β -нитростирол в условиях рассматриваемых реакций, вицинальные галогенамины также были получены в качестве единственного продукта присоединения [125].





1.2.3. Присоединение сульфонамидов и ацетамидов к алкенам и диенам в присутствии иодсодержащих окислительных систем

При подборе окислителей в реакции тозиламидирования фуллерена оказалось, что использование хлорирующих реагентов, таких как *N*-хлорсукцинимид и *t*-BuOCl, не даёт продуктов. Непрореагировавший фуллерен был количественно выделен из реакционных смесей. Иодирующие и бромирующие реагенты (I₂, IBr, ICl, Br₂, а также AcOBr) также оказались неэффективными в условиях рассматриваемой реакции. Однако при использовании NBS как окислителя выход целевого продукта **B** составил 6%, в то время как *t*-BuOI даёт выход продукта **A** в 16%, а смесь PhI(OAc)₂/I₂ – 40%. Наибольший выход **A** (52%) был получен при использовании NIS (Схема 40) [126]:





В недавних исследованиях [127] представлена методика сульфонамидирования различных олефинов под действием видимого света в присутствии NIS. Этот метод характеризуется высокими выходами, протеканием реакции в экологичных и безопасных условиях с использованием коммерчески доступных субстратов и нетоксичного и биоразлагаемого растворителя (диметилкарбоната) (Схема 41):





Исследованы реакции аминирования сульфонамидами в присутствии окислительных систем на основе молекулярного иода и хлорсодержащих окислителей на примере нозиламидирования 4-фенилбутена-1 (Схема 42) [128].





хемоселективность.					
Окислитель	Основание	Выход А	Выход В		
t-BuOCl	NaOH	0%	0%		
NCS	NaOH	23%	0%		
NaOCl	-	35%	0%		
Ca(OCl) ₂	-	10%	10%		
NaOCl•5H ₂ O	-	92%	0%		

Таблица 4. Зависимость влияния различных окислителей и наличия основания на хемоселективность.

При использовании трет-бутилгипохлорита в качестве окислителя ни один из двух продуктов нозиламидирования выделен не был. Применение гипохлорита кальция позволило получить как продукт дисульфонамидирования, так и продукт азиридинирования. Наилучшим образом проявил себя гидрат гипохлорита натрия с образованием только диаддукта A (выход 92%).

В продолжение вышеупомянутых работ было исследовано иодсульфонамидирование гликалей на примере 2-(триметилсилил)этансульфонамида в присутствии смеси *N*-иод-сукцинимид/иод с выходами 45% и 65% соответственно (Схема 43) [129]:

Схема 43



Трет-бутил гипоиодит (*t*-BuOI) является хорошим реагентом для синтеза азиридинов из олефинов и сульфонамидов. *t*-BuOI можно легко приготовить из *t*-BuOCl и NaI [130], однако примеры использования этого реагента в органических синтезах до сих пор довольно редки. Первая работа по использованию этой окислительной системы в реакциях аминирования относится к 2006 году, где на примере стирола не только показана возможность протекания таких превращений, но и оптимизированы условия реакции, выявлена необходимость присутствия более одного эквивалента *t*-BuOI по отношению к тозиламиду для осуществления полного азиридинирования (Схема 44) [131]:

Схема 44



Как сказано выше, окислительное амидирование алкенов является удобным методом фунционализации субстратов [132]. Применение окислителей на основе органических производных иода(III) в данных процессах является одним из наиболее удобных вариантов осуществления таких превращений [133]. Показано, что окислители, получаемые на основе гипервалентного иода обладают такими преимущества как коммерческая доступность, невысокая стоимость, низкая токсичность и стабильность при хранении [134]. В работе [135] показано, что амидирование кратной связи в присутствии PhI(OAc)₂ не требует наличия металлокомплексных катализаторов (Схема 45):





В присутствии фенилиодозодиацетата было осуществлено региоселективное присоединение сульфонилимидов к диенам (Схема 46). Реакция протекает только по одной, терминальной, двойной связи субстрата [136].

Схема 46



Известно внутримолекулярное окислительное сульфонилазиридинирование под действием иодозобензола. Мостиковые бициклические и циклогексенильные субстраты дают азиридины с количественными выходами. Кроме того, сравнение с катализируемой трифлатом меди(I) реакцией показывает, что в отсутствие металлов окислительное азиридинирование протекает с более высоким выходом (Схема 47) [137]:



При взаимодействии смеси PhI(OAc)NTs₂ и HNTs₂ с циклопентеном происходит его сульфонамидирование сразу по двум положениям (Схема 48) [138].



1.2.4. Сульфонамидирование алкенов и диенов в присутствии других окислителей, *N*-тозилиминофенилиодинана и сульфонилазидов

В ходе использования некоторых галогенидов металлов в качестве потенциальных инициаторов в реакциях каталитического внутримолекулярного амидирования алкенов обнаружено, что бромиды металлов в присутствии фенилиодозодиацетата в качестве окислителя дают хорошие выходы. Контрольные эксперименты показали, что эти процессы не были результатом катализа, например, ионом металла. Процессы скорее результате окисления бромид-аниона фенилиодозодиацетатом, протекали В предположительно, до ацетилгипобромита BrOAc, который и был активной частицей в реакциях присоединения [119, 139]. Затем должен образоваться промежуточный интермедиат, содержащий связь N-Br, который и инициирует окисление алкена с образованием бромониевого катиона. Не исключен вариант прямого образования бромониевого катиона из самого BrOAc. Его раскрытие аминосодержащим нуклеофилом дает продукт аминогалогенирования. Так, в присутствии бромида калия В диметилформамиде был изучен ряд окислителей и оснований в реакции циклизации сульфонамидов, содержащих кратную связь (Схема 49) [119].

Схема 49



Окислитель	Основание	Выход
CuBr ₂	Cs ₂ CO ₃	90%
Cu(NO ₃) ₂	Cs ₂ CO ₃	10%
MnO ₂	-	0%
MnO ₂	NaOAc	0%
NaOCl	NaOAc	50%
NaClO ₂	Cs ₂ CO ₃	98%

Таблица 5	5. E	Злияние	окислителя	И	основания	на	выход	продукт	га.
-----------	------	---------	------------	---	-----------	----	-------	---------	-----

Изучено азиридинирование олефинов в присутствии соединений гипервалентного брома, генерируемого *in situ* как аналога вышеописанного фенилиодозодиацетата. Азиридинирование протекает стереоспецифично при температуре 0°C в мягких условиях в отсутствие катализа соединениями переходных металлов (Схема 50):

Схема 50



Известны реакции азиридинирования диенов *N*-тозилиминофенилиодинаном (PhI=NTs). Реакции с ним требуют использования солей металлов в качестве катализаторов, поскольку в их отсутствие происходят конкурентные реакции CH-внедрения (Схема 51) [140].

Схема 51



Взаимодействие винилциклопропана с PhI=NTs приводит к образованию тетрагидропиридина в качестве основного продукта. Разнообразные кислоты Бренстеда и Льюиса (TfOH, HBF₄•OEt₂, BF₃•OEt₂) могут быть использованы в качестве катализаторов для осуществления этой реакции. В конечном итоге, в ходе оптимизации условий выявлено, что использование Sc(OTf)₃ как катализатора приводит к наибольшим выходам (Схема 52) [141]:

Схема 52



Ещё одним способом окислительного аминирования является присоединение сульфонилазидов к непредельным субстратам. Реакция сульфонилазидов с виниловыми эфирами была впервые изучена в 1963 году [142, 143]. С тех пор было исследовано множество подобных превращений. Например, известны реакции арилсульфонилазидов с виниловыми эфирами, в результате которых образуются соответствующие стабильные циклические триазолины [144], а в результате реакции арилсульфонилазидов с дигидропираном образуются *N*-арилсульфонилпентановые имидолактоны [145]. Бициклический 1-тозил-5-этокси-1,2,3-триазолин, образующийся в реакции тозилазидов с 1-этоксициклопентеном, превращается в нестабильный бициклический 1-тозил-2этоксиазидин, который затем изомеризуется в *N*-(2-этокси-1-циклопентенил)тозиламид [146, 147]. Реакции перфторалкансульфонилазидов, например, CF₃SO₂N₃, которые были впервые синтезированы в результате взаимодействия ангидрида трифторметансульфоновой кислоты с азидом натрия в 1965 году [148], не были изучены так широко, как реакции его углеводородных аналогов [149]. Был исследован фотолиз и термолиз пер- или полифторалкансульфонилазидов и обнаружено, ЧТО образовавшиеся перили полифторалкансульфонилнитрены легко реагируют с алкенами, циклогексеном, диметилсульфидом, трифенилфосфином, нитрозобензолом и т.д., позволяя получать продукты присоединения или внедрения по СН-связи [150, 151]. Были изучены реакции термолиза и фотолиза фторалкансульфонилазидов R_FSO₂N₃ в присутствии циклических виниловых эфиров [150]. При азидировании в условиях термолиза циклогексена или 2,3диметилбутена в течение 8 часов реакции не протекали. Однако при облучении светом образовывались *N*-фторалкансульфонилазиридины, что свидетельствует об участии в этих взаимодействиях промежуточных фторалкансульфонилнитренов [152]. Также были проведены реакции с непредельными азотсодержащими гетероциклами. Взаимодействие протекает при 0°С, давая соответствующие *N*-фторалкансульфонилимины. Поскольку температура термического разложения составляет 110°С, очевидно, что в этой реакции не участвует промежуточный нитрен (Схема 53) [153]:

Схема 53



При взаимодействии 1-метилтетрагидропиридина с фенилсульфонилазидом образуется пиперидилид-2-ен-бензолсульфонамид (Схема 54) [154].



Разработан эффективный трехкомпонентный метод циклоприсоединения арилсульфонилхлоридов и NaN₃ к окса(аза)бициклическим алкенам или норборнену, дающий соответствующие азиридиновые продукты с хорошими выходами (до 82%) (Схема 55). Дальнейшие исследования показали, ЧТО циклоприсоединение арилсульфонилхлоридов к окса(аза)бициклическим алкенам в присутствии NaN₃ и хлоралканов позволяет получать экзо-циклоаддукты 1,2,3-триазолинов с хорошим или отличным выходом (до 95%). По сравнению с существующими методиками реакция протекает в мягких условиях и без металлов в качестве катализаторов. Авторами был предложен вероятный механизм циклоприсоединения [155]:





Таким образом, в данном обзоре показаны примеры реакций аминирования непредельных субстратов производными сульфонамидов или сульфонамидами в присутствии галогенсодержащих окислителей. Рассмотрены основные методологии: моно- и дихлорсульфонамидирование кратных связей, окислительное присоединение к непредельным субстратам под действием *N*-галогенсукцинимидов, фенилиодозодиацетата *t*-BuOI; использование сульфонилазидов или рассмотрено И гипервалентных λ^3 -галогенсодержащих соединений в качестве аминирующих агентов. В целом, можно с уверенностью сказать, что сульфонамиды являются хорошим источником атома азота при аминировании алкенов и диенов, а рассматриваемые методологии окислительного варианта реализации таких реакций присоединения – удобным методом синтеза широкого ряда линейных аминопроизводных и гетероциклических азотсодержащих продуктов.

ГЛАВА 2. Окислительное сульфонамидирование непредельных субстратов – путь к новым амидинам и гетероциклам (Обсуждение результатов)

В данной главе изложены результаты исследования амидирования алкенов, диенов, триенов, а также непредельных силанов в присутствии различных окислителей в различных средах. В разделе 2.1 описано взаимодействие трифламида с алкенами, содержащими ароматические заместители, а также с винилциклогексаном как алициклическим аналогом стирола в присутствии галогенсодержащих окислителей. Помимо этого, проведён сравнительный анализ окислительных систем. В разделе 2.2 рассмотрены реакции трифламида с диенами и триенами, раздел 2.3 посвящён реакции окислительного сульфонамидирования камфена как одного из представителей природных алкенов. В части 2.4 исследованы реакции трифламидирования аллилсодержащих субстратов. В разделе 2.5 описаны реакции сульфонамидов с непредельными силанами в присутствии NBS и *t*-BuOCl+NaI. Завершает обсуждение результатов часть 2.6, где рассматриваются некоторые примеры реакций гетероциклизации полученных продуктов под действием оснований.

2.1 Окислительное трифламидирование алкенов

Основываясь на некоторых известных литературных примерах реализации реакций окислительного сульфонамидирования алкенов и диенов, в данной работе было исследовано окислительное трифламидирования стирола и его аналогов. Использование трифламида 1 ($CF_3SO_2NH_2$ или $TfNH_2$) в данных реакциях до наших работ описано не было. В связи с этим основной акцент в работе сделан именно на химии трифламида 1. Примеры вовлечения в исследуемые реакции алкил- и арилсульфонамидов были реализованы для сравнения реакционной способности таких сульфонамидов с трифламидом 1.

Было исследовано взаимодействие трифламида 1 со стиролом 2 в присутствии NBS. В результате было получено соединение 3 – продукт диаминирования, содержащий две различные амидные группы – ацетамидную и трифламидную (Схема 56). Первоначально предполагалось, что продуктом будет бромзамещённый амидин, однако его следов обнаружено не было:



Строение продукта **3** доказано с помощью ИК и ЯМР-спектроскопии, в том числе с использованием двумерных методик, а состав подтвержден данными HRMS ESI (TOF).

N⁰	Окислитель	Выход 3
1	NBS, MeCN	94%
2	NIS, MeCN	-
3	NBS, CH ₂ Cl ₂	-
4	NBS, ацетон	-
5	PhI=O, MeCN	-
6	PhI(OAc) ₂ , MeCN	-
7	PhI(CF ₃ C(O)O) ₂ , MeCN	-
8	PhI(OAc) ₂ , I ₂ , MeCN	83%
9	$PhI(CF_3C(O)O)_2, I_2, MeCN$	74%
10	Pb(OAc) ₄ , MeCN	
11	Pb(OAc) ₄ , MeCN	

Таблица 6. Варьирование окислительных систем.

Мы повторили взаимодействие трифламида 1 со стиролом 2 в присутствии различных окислителей в среде ацетонитрила (Таблица 6). Как выяснилось в процессе мониторинга реакций и разделения реакционных смесей, реакции либо не протекают вовсе, либо единственным продуктом является диамид 3.

В присутствии NIS, PhI=O, PhI(OAc)₂, PhI(CF₃C(O)O)₂, Pb(OAc)₄ реакции не идут, был количественно выделен исходный трифламид. При добавлении I_2 к PhI(OAc)₂ или PhI(CF₃C(O)O)₂ реакции протекают с образованием продукта **3**, также как и в присутствии NBS. Для последнего реакция протекает с количественным выходом.

При добавлении к раствору трифламида и стирола в ацетонитриле PhI=O, I₂, CuCl (5 мол %) было зафиксировано образование продукта **4**, строение которого было однозначно доказано методом PCA (Схема 57, Рис. 2). Продукт был получен и описан ранее в работе [156].



Рис. 2. РСА соединения 4

Дальнейшие исследования реакций аминирования алкенов трифламидом 1 проводили в присутствии NBS. Нами были исследованы реакции с 4-хлорстиролом 5, α -метилстиролом 6, стильбеном 7, халконом 8 и винилциклогексаном 9 в присутствие NBS в CH₂Cl₂, ацетоне, ацетонитриле и ТГФ. Реакции субстратов 5-8 с трифламидом и NBS в CH₂Cl₂ не протекают, что согласуется с данными работы [111]. Здесь же было показано, что в рассматриваемых условиях с ацетамидом реакция также не идет. Также реакция не протекает и в среде ацетона.

В среде ацетонитрила взаимодействие трифламида с субстратами **5-8** протекает с образованием продуктов **10-13**, аналогичных соединению **3** (Схема 58):





 $R_1=4+CR_6H_4, R_2, R_3=H(3, 10)$ $R_1=Ph, R_2=Me, R_3=H(6, 11)$ $R_1, R_3=Ph, R_2=H(7, 12)$ $R_1=Ph, R_2=H, R_3=C(O)Ph (8, 13)$

Во всех реакциях образуется единственный региоизомер. Двойная связь в субстратах 5–8 (кроме симметричного стильбена 7) поляризована в направлении заместителя R_3 , что позволяет объяснить наблюдаемую региоселективность реакции за счет нуклеофильной атаки молекулы ацетонитрила в промежуточном бромониевом катионе по атому CR_1R_2 (с последующим гидролизом до ацетамидного остатка) и дальнейшего взаимодействия продукта с TfNHBr с выделением брома. Конфигурация соединения 10 в реакции *пара*-хлорстирола однозначно подтверждается присутствием в спектре ЯМР ¹Н слабопольного сигнала NH-группы в виде триплета для трифламидного фрагмента при 7.7 м.д (сигнал NH-протона ацетамидной группы перекрывается с сигналами протонов фенильного кольца). Состав продукта 10 однозначно подтверждается данными HRMS ESI (TOF). В реакции с α -метилстиролом 6 регионаправленность реакции также подтверждается данными ЯМР ¹Н: в продукте 11 более слабопольный сигнал NH-протона трифламидной группы проявляется как триплет при 7.69 м.д., в то время как сигнал NH-протона ацетамидной группы виден как уширенный синглет при 6.2 м.д. Выходы продуктов 3, 10-13 приведены в таблице 7:

Условия	NBS, MeCN, 25°С, 24 ч		
Субстрат	Продукт	Выход 1,2-диаминоаддукта	
2	3	94%	
5	10	86%	
6	11	69%	
7	12	78%	
8	13	76%	

Таблица 7. Изучение ряда субстратов в реакции окислительного трифламидирования.

Иным образом протекает реакция трифламида с винилциклогексаном, как алициклическим аналогом стирола, в присутствии NBS в ацетонитриле. Здесь основным продуктом является амидин 14. Кроме него, образуется продукт 1,2-диаминирования 15, аналогичный соединениям **3**, **10-13**. Продукты **14** и **15** образуются в соотношении примерно 2:1 (Схема 59):



Регионаправленность образования продукта 14 подтверждается данными ЯМР ¹Н и ¹³С, а также двумерных спектров НМВС. Очевидно, здесь идет атака молекулы ацетонитрила на промежуточный бромониевый катион предпочтительно по стерически более доступному терминальному атому углерода, что объясняет больший выход продукта 14. Состав соединения 14 однозначно подтвержден данными HRMS ESI (TOF). Строение продукта 15 подтверждается данными ЯМР ¹Н и ¹³С, а также двумерных спектров HMBC. Основным отличием данных соединений друг от друга в спектрах ЯМР ¹³С является разница химических сдвигов карбонильной группы ацетамидного остатка и амидиновой группы. Для первой химический сдвиг в CD₃CN составляет 172 м.д., а для TfN=C - 170 м.д.

В литературе известно образование амидинов из производных сульфонамидов в реакциях с непредельными субстратами. Например, хлорамин-Т в присутствии ацетонитрила в реакциях с алкенами и диенами также дает β -хлорамидиновые аддукты. Наиболее эффективно реакция протекает с добавкой трифторметансульфоновой кислоты эквимольно хлорамину-Т [157]. Для реакции с циклооктеном было показано образование β -хлорамидинового аддукта и продукта хлораминирования в соотношении 6:1 с общим выходом 69%. Для циклогексена и циклопентена выходы выше: 95 и 89%, соответственно [157] (Схема 60).





В присутствии *N*-галогенсукцинимидов сульфонамиды и карбоксамиды также вступают в трехкомпонентные реакции с алкенами и диенами в присутствии нитрилов [100]. На примере циклогексена было показано, что в среде ацетонитрила тозиламид дает наилучшие выходы соответствующего галогенамидина с NBS (92%) в отсутствие
катализаторов в соотношении 0.6 ммоль алкена, 0.6 ммоль NBS и 0.5 ммоль сульфонамида при 25°C в течение 4 часов. В присутствии *N*-хлорсукцинимида и NIS а выходы галогенамидинов составляют 24% и 26% соответственно. При использовании ряда нитрилов (EtCN, *n*-PrCN, *i*-PrCN, CH₂=CHCN, PhCN) в присутствии NBS циклогексен и TsNH₂ также дают соответствующие амидины с выходами от 53 до 88%. В рассматриваемых условиях бромамидины образуются в реакциях нозил- и тозиламида с циклооктеном (84% и 86%), а также с бутеном-2 и 2,4-диметоксибутеном-2 (50% и 47%). C 1-замещенными циклогексенами, 1-метилциклогекса-1,4-диеном, изомерными 2-метилбутенами и производными стирола реакция дает соответствующие имидазолины с выходами от хороших до количественных [100].

Основываясь на предыдущих исследованиях [158], в ходе работы была рассмотрена возможность получения продуктов с вовлечением в реакцию тетрагидрофурана вместо ацетонитрила как нуклеофильного растворителя. Было изучено взаимодействие трифламида в присутствии NBS в тетрагидрофуране с рядом непредельных субстратов: стирола 2, стильбена 7 и винилциклогексана 9 (Схема 61). Выходы 16-18 составляют 89%, 63% и 77%, соответственно. Низкий выход 17 обусловлен образованием второго продукта, эфира 19, с выходом 34%, таким образом, общий выход реакции достигает 97%.

Схема 61



2.2. Реакции трифламида с диенами и триенами в присутствии NBS и t-BuOCl+NaI

В настоящем разделе изучены реакции трифламида 1 с большим рядом диенов и триенов в присутствии NBS: 2-метилбута-1,3-диеном (изопреном) 20, 2,3-диметилбута-1,3-диеном 21, 2,5-диметилгекса-2,4-диеном 22, окта-1,7-диеном 23, гекса-1,5-диеном 24, циклопентадиеном 25, циклогекса-1,3-диеном 26, циклоокта-1,3-диеном 27, циклогекса-1,4-диеном 28, циклоокта-1,5-диеном 29, дициклопентадиеном 30, 3-метилгепта-1,4,6-триеном 31 и циклододека-1,5,9-триеном 32 (Рис. 3) в ацетонитриле. Ранее в нашей лаборатории были изучены реакции некоторых диенов с сульфонамидами в окислительной системе *t*-BuOCl/NaI в ацетонитриле, где было показано образование продуктов гетероциклизации [85, 159-161]. Поскольку, как показано выше, ход реакции

может сильно зависеть от природы окислителя, некоторые реакции были изучены в том числе и в присутствии *t*-BuOCl/NaI (ранее не исследованные для данных субстратов).



Рис. 3. Диены и триены, исследованные в реакции окислительного присоединения сульфонамидов в ацетонитриле.

NBS-индуцированная реакция трифламида 1 с изопреном 20 в ацетонитриле протекает гладко как сопряженное 1,4-присоединение и дает продукт с вовлечением в реакцию растворителя, *N*-(4-бром-3-метилбут-2-ен-1-ил)-*N'*-(трифлил)этанимидамид 33 (основной), и 1,4-дибром-2-метилбут-2-ен 34 (минорный продукт бромирования) с общим выходом 85 % (Схема 62).



Структура амидина 33 и дибромида 34 подтверждается отсутствием характерных сигналов терминальной винильной группы =CH₂ в спектре ЯМР ¹Н, что указывает на протекание реакции присоединения по 1,4-положениям. Региоселективное образование соединения 33 и отсутствие 2-метилзамещенного изомера согласуется с предполагаемым происходит атака электрофильным механизмом реакции, где атомом брома промежуточного соединения TfNHBr на атом C1, имеющий большую электронную плотность, чем атом С4. Реакция протекает с образованием термодинамически более стабильных продуктов 1,4-присоединения, как бромаминирования, так и бромирования (Схема 63).



Специфическая реакционная способность трифламида по сравнению с нефторированными сульфонамидами ставит вопрос о возможности образования в условиях рассматриваемых реакций как *N*-сульфониламидинов, так и продуктов, образующихся без участия в реакции растворителя в качестве реагента. Как отмечалось в предшествующих работах нашей лаборатории [85], основность ацетонитрила (780 кДж/моль) [162] выше, чем у трифламида (740 кДж/моль) [163], но ниже, чем у аренсульфонамидов (825-900 кДж/моль) [164]. Следовательно, ацетонитрил является более сильным нуклеофилом, чем трифламид, что и приводит к образованию амидинов, как показано на схеме 63: промежуточное соединение А атакуется ацетонитрилом с образованием промежуточного соединения **В**, которое далее pearupyet с частицей TfNHBr с образованием продукта 33.

Из NBS-индуцированных реакций трифламида с 2,3-диметилбута-1,3-диеном 21 и 2,5-диметилгекса-2,4-диеном 22 не удалось выделить никаких продуктов; в обоих случаях реакционная смесь сильно осмолялась. Ранее реакции этих диенов с сульфонамидами были изучены в окислительной системе *t*-BuOCl/NaI. Присоединение трифламида к диену 21 приводит к 2,4-диметил-3,6-бис(трифлил)-3,6-диазабицикло[3.1.0]гексану с выходом 80%. С 22 2,2,4,4-тетраметил-3,6-бис(трифлил)-3,6диеном были получены диазабицикло[3.1.0]гексан диастереомеры 3-хлор-4-иодо-2,2,5,5-тетраметил-1-И (трифлил)пирролидина в соотношении 1:1 с хорошим общим выходом. В отличие от этого, аренсульфонамиды с диеном 21 в присутствии t-BuOCl/NaI образуют только линейные продукты 1,4-диаминирования [160].

В отличие от NBS-индуцированной реакции, взаимодействие изопрена 20 с трифламидом 1 в присутствии *t*-BuOCl/NaI независимо от температуры приводило к осмолению реакционной смеси, из которой был регенерирован только трифламид.

Принимая во внимание различное поведение некоторых субстратов в разных окислительных системах, мы изучили реакцию окта-1,7-диена 23 с трифламидом 1 в ацетонитриле как в присутствии NBS, так и в присутствии *t*-BuOCl/NaI. Аналогично реакции с изопреном, из реакции диена 23 в присутствии *t*-BuOCl/NaI не удалось

выделить никаких продуктов, кроме исходного трифламида. В отличие от этого, реакция в присутствии NBS позволила получить амидин **35** и дибромид **36** с общим выходом 93%, причем реакция протекает региоселективно и только по одной из двух двойных связей (Схема 64). Региоселективное образование амидина **35** подтверждается наличием характерного мультиплета CHBr при ~4.0 м.д. в спектре $\text{ЯМР}^{-1}\text{H}$, а также четко разрешенными сигналами метиновых и диастереотопных метиленовых протонов CH- и CH₂-групп.



Гекса-1,5-диен 24 реагирует с трифламидом в присутствии NBS аналогично с образованием бромамидина 37 (Схема 65).

Схема 65



Ранее изученная реакция субстрата 24 с трифламидом 1 и аренсульфонамидами в присутствии *t*-BuOCl/NaI приводила к образованию гетероциклических продуктов [165, 166].

Необычной является реакция с циклопентадиеном 25 в присутствии NBS. В как отличие от реакции В присутствии *t*-BuOCl/NaI, протекающей 1.2иодтрифламидирование только по одной двойной связи [167], реакция протекает как региоселективное диаминирование с образованием продукта, содержащего две трифламидные группы, одна из которых является частью ацетамидинового фрагмента в положении 4 циклопентенового кольца, а другая – заместителем в положении 3 этого кольца. Механизм реакции включает региоселективное образование бромамидина, что согласуется с повышенной электронной плотностью на терминальных атомах углерода в сопряженных диенах (Схема 66). Образовавшийся бромамидин подвергается S_N2 внутримолекулярной атаке амидиновой группы с последующим раскрытием кольца в промежуточном катионе с образованием конечного продукта 38. Благодаря двум последовательным реакциям S_N2 происходит сохранение конфигурации продукта 38:



Структура продукта **38** и, следовательно, региоселективность диаминирования была определена по данным 2D ЯМР спектроскопии. Дублет при 5.7 м. д. в спектре ЯМР ¹Н принадлежит протону H-2 и имеет кросс-пик только с H-1 в спектре COSY. Вицинальная константа КССВ, равная 8.2 Гц, указывает на *транс*-расположение взаимодействующих протонов. Протон H-1 проявляется в виде неразрешенного сигнала при 5.2 м. д. и дает кросс-пики с протонами CH₂-группы в спектре COSY и с амидиновым углеродом в спектре HMBC ($^{13}C^{-1}H$), что доказывает нахождение амидиновой группы у атома C-1. Протоны групп NH и CH₃ амидинового фрагмента образуют кросс-пики с тем же сигналом ¹⁵N при ~200 м. д. в спектре HMBC ($^{15}N^{-1}H$), который находится между сигналами двух атомов азота амидинового фрагмента. По-видимому, это связано с быстрым таутомерным равновесием двойной связи C=N во фрагменте N=C–N.

NBS-индуцированное трифламидирование сопряженных циклодиенов 26 и 27 приводит к образованию соответствующих *N*-трифторметилсульфонамидинов 39 и 41 посредством 1,2-присоединения с захватом молекулы растворителя. Из циклодиена 27 также было выделено небольшое количество дибромида 40 (Схема 67).

Схема 67



Структура амидинов **39** и **41** была доказана методом ЯМР спектроскопии, в частности, сходством сигналов с аналогичными сигналами в спектрах соединения **42**, структура которого была определена методом рентгеноструктурного анализа (см. ниже).

Необходимо отметить, что в присутствии *t*-BuOCl/NaI диен **26** давал продукт иодтрифламидирования, аналогичный продукту **39**, тогда как с диеном **27** при комнатной температуре продукт выделить не удалось [167]. Однако при -30°С неожиданно был получен продукт с сужением цикла, *N*-(3-формилциклогепт-2-ен-1-ил)трифламид [168].

Несопряженный аналог диена 26, циклогекса-1,4-диен 28, в присутствии NBS реагирует аналогично, образуя соответствующий бромамидин 42 путем присоединения к одной двойной связи. Однако несопряженный аналог диена 27, циклоокта-1,5-диен 29, в присутствии NBS реагирует по обеим кратным связям, присоединяя три атома брома и один амидиновый фрагмент, т.е. образуя продукт бромамидирования 43 по одной C=C связи и бромирования по другой (Схема 68).



Рис. 4. РСА соединения **42**.

При использовании *t*-BuOCl/NaI в качестве окислителя в ацетонитриле диен **28** дает *N*,*N*'-(4-хлор-5-иодоциклогексан-1,2-диил)бис(трифламид) путем присоединения к обеим двойным связям, но без участия молекулы растворителя [167]. Для изучения влияния окислителя реакция диена **28** была проведена в присутствии PhI(OAc)₂/I₂ (первые исследования в этой окислительной системе см. в работе [169]) и был получен амидин **44** как продукт иодтрифламидирования по одной двойной связи с участием растворителя как реагента (Схема 69).



Механизм образования продукта **44** предполагает образование активного промежуточного соединения TfNHI из трифламида и AcOI (образуется при окислении молекулярного иода под действием PhI(OAc)₂ [170]). Далее TfNHI реагирует с диеном **28**, давая иодониевый катион **A**, который раскрывается под действием ацетонитрила с образованием катиона **B**. Атака второй молекулы TfNHI приводит к образованию продукта **44** (Схема 70). Его структура была однозначно доказана методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 5).



Рис. 5. РСА соединения 44

С дициклопентадиеном **30** трифламид реагирует по пути присоединения только к одной двойной связи, даже при двукратном избытке трифламида и NBS, образуя бромзамещённый амидин **45** в виде смеси региоизомеров в соотношении 1:2 с общим выходом 84% (Схема 71).

Схема 71



Структура региоизомеров **45** подтверждена данными ЯМР ¹Н и ¹³С, в том числе 2D ЯМР (COSY, HMBC, HSQC), а состав – данными HRMS ESI. На основании данных рентгеноструктурного анализа, полученных для продукта **42**, в случае реакции на схеме 71 можно также предположить образование продуктов с транс-расположением атомов брома и амидиновой группы относительно кольца. Наличие двойного набора сигналов в спектре ЯМР ¹³С, который содержит пары сигналов различных групп CHBr при 54.25 и 54.32 м. д., а также CHNH при 55.84 и 55.51 м. д., сигналы атомов углерода связи C=C при 133.40, 130.70 и 133.9, 130.0 м. д., а также наличие соответствующих корреляций в 2D ЯМР спектрах (COSY, HMBC, HSQC), позволяет предположить образование смеси двух региоизомеров соединения **45**.

Схема 70

Реакция 5-метилгепта-1,3,6-триена **31** с трифламидом в присутствии NBS также протекает как бромтрифламидирование с участием растворителя как регента.

Молекула **31** не содержит метильной группы, непосредственно связанной с атомами углерода фрагмента C=C, поэтому в молекуле нет олефинового атома углерода, явно предпочтительного для электрофильной атаки, как в молекуле изопрена. Поэтому в данном случае возможно как 1,2-, так и 1,4-присоединение, и в каждом случае возможно формирование двух региоизомеров. Вследствие наличия двух хиральных центров, продукт существует в виде смеси двух диастереомеров в приблизительном соотношении 2:1, что следует из удвоенных наборов сигналов как в слабопольной (C=N и =CH углероды), так и в сильнопольной (CH, CH₂, CH₃) областях спектра ЯМР ¹³С, а также для некоторых сигналов в протонном спектре. Структура продукта **46**, образующегося с выходом 73%, (Схема 72), была установлена с помощью спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, включая двумерные спектры (COSY, HSQC и HMBC).





1,2-Присоединение может протекать с формированием двух региоизомеров с соседними хиральными центрами или с центрами, разделенными связью C=C. В соединении **46**, оба таких изомера были исключены на основании данных спектра HMBC [1 H- 13 C]. Первая структура не согласуется с наличием перекрестного пика между протоном метиленовой группы и терминальным углеродом группы =CH₂, а вторая была исключена из-за наличия сильного перекрестного пика между метильными протонами группы CH₃CH и вторым хиральным атомом углерода. Для 1,4-присоединения структура с терминальным амидиновым фрагментом может быть исключена из-за наличия интенсивного кросс-пика между протоном при атоме азота и группы CHBr в гомоядерном 2D-COSY спектре. Единственной структура **46**.

Из реакционной смеси трифламида и триена **31** в присутствии *t*-BuOCl/NaI не удалось выделить никаких продуктов из-за сильного осмоления.

Окислительное трифламидирование циклододека-1,5,9-триена **32** в ацетонитриле приводит к различным продуктам в зависимости от используемого окислителя. При

использовании NBS только одна из трех двойных связей C=C оказывается реакционноспособной, что приводит к образованию амидина **47** с хорошим выходом (Схема 73). Его структура была подтверждена наличием четырех очень близких сигналов олефиновых углеродов в узком диапазоне 130.7–132.6 м.д.



При использовании *t*-BuOCl/NaI в качестве окислителя [131] реакционная смесь при комнатной температуре сильно осмолялась и никаких продуктов выделить не удалось. Однако при охлаждении реакции до –30°C бициклический продукт с участием двух двойных связей субстрата, 2,9-дииодо-13-(трифлил)-13-азабицикло[8.2.1]тридек-5-ен **48**, был получен с хорошим выходом (Схема 74).



Состав и структура продукта **48** были подтверждены элементным анализом, ИК- и ¹H, ¹³C и ¹⁹F ЯМР-спектроскопией, также однозначно доказаны рентгеноструктурным анализом (Рис. 6).



Рис. 6. РСА соединения **48**.

Изученные реакции окислительного трифламидирования диенов и триенов в присутствии окислительных систем продемонстрировали отличия реакционной способности как самих субстратов, так и окислителей. В зависимости от структуры субстрата, реакции протекают как 1,2- или 1,4-присоединение с захватом молекулы ацетонитрила и с высоким выходом. На примере трифламидирования циклододека-1,5,9триена **32** показана зависимость реакции от окислителя – в присутствии NBS образуется соответствующий амидин, а при использовании *t*-BuOCl/NaI – продукт гетероциклизации.

2.3. Сульфонамидирование камфена

Терпены широко распространены в растительном мире, как компоненты эфирных масел. Производные терпенов применяются как лекарственные препараты широкого спектра действия. Одним из представителей монотерпенов является камфен, окислительное сульфонамидирование которого нами было исследовано в рамках данной работы. Соискатель признателен д.х.н. О.И. Яровой (НИОХ СО РАН) за предоставление субстрата.

В присутствии NBS направление реакции сульфонамидирования камфена **49** зависит от природы сульфонамида. С сульфонамидами **1, 50, 51** реакция протекает с перегруппировкой и участием в реакции ацетонитрила, что приводит к образованию камфеновых производных **52-54** с бромметильной группой у узлового атома углерода и амидиновым фрагментом в вицинальном положении (Схема 75). Структура продукта **52** была подтверждена методом PCA (рис. 7).

Рис. 7. РСА соединения 52.

Структура соединений 53 и 54 была установлена на основании сходства их характерных сигналов ЯМР 1 Н и 13 С с соответствующими сигналами в спектрах соединения 52.

Присоединение аренсульфонамидов **56-58** в тех же условиях приводит к образованию производных борнанов **59–61** аналогичного строения, но образующихся без участия молекул растворителя, то есть к продуктам бромсульфонамидирования (Схема 76).



Рис. 8. РСА соединения **60**.

Реакция камфена 49 с метансульфонамидом 62 и с 4-бромбензолсульфонамидом 63 протекает иначе. В обоих случаях образуются амидины, причем процесс не сопровождается перегруппировкой камфенового скелета. Более того, в случае с 4-бромбензолсульфонамидом 63 образовавшийся амидин 64 является единственным продуктом вицинального бромаминирования (Схема 77). Мы не смогли найти объяснения отличного поведения сульфонамида **63**, столь являющегося аналогом 4-хлорбензолсульфонамида 50, от вышеупомянутых. Что же касается специфической реакционной способности метансульфонамида 62, то она, по всей вероятности, связана с низкой активностью MsNHBr (Схема 78). Структура соединений 65 и 66 была подтверждена методом РСА (Рис. 9).

Схема 77





Рис. 9. РСА соединений 65 и 66.

При переходе от NBS к NIS в качестве окислителя реакция камфена с сульфонамидами **1**, **50**, **51**, **56-58**, **63** не сопровождается перегруппировкой камфенового каркаса и приводит к образованию соответствующих иодамидинов с сохранением структуры исходного камфена. При этом для всех сульфонамидов, кроме метансульфонамида, образуются амидиновые производные **67-73** (Схема 79).

Структура соединения **67** была доказана с помощью рентгеноструктурного анализа (Рис. 10).



Рис. 10. РСА соединения 67.

Реакция с метансульфонамидом 62 в присутствии NIS протекает иначе. Ни один из продуктов не содержит метансульфонамидную группу; вместо этого были выделены ацетамиды 75 и 76 (Схема 80).





Реакции с трифламидом 1 и бензолсульфонамидом 57 проводили также и в присутствии системы *t*-BuOCl/NaI в MeCN при охлаждении до –30°C (для уменьшения образования побочного камфенового продукта моноиодирования 74). Реакция дает те же самые продукты 67, 72 и 68, представленные на схеме 79; однако выходы целевых продуктов снизились почти вдвое.

Если проводить реакцию в ненуклеофильном растворителе CH₂Cl₂, исключая тем самым возможность растворителя встраиваться в конечный продукт, то ход реакции кардинально изменяется. Целевой продукт бромаминирования **77** был выделен только для трифламида. С тозиламидом были получены только продукт **55**, дибромид **78** и 5,5-диметил-6-метиленбицикло[2.2.1]гептан-2-ол **79** (Схема 81).





Выходы полученных продуктов в зависимости от природы реагента и окислителя, состава продуктов галогенсульфонамидирования с перегруппировкой и внедрением молекулы растворителя (**A**) или без внедрения растворителя (**B**), с внедрением растворителя без перегруппировки (**C**) и побочного продукта β -галогенирования по двойной связи (**D**) были обобщены и сведены ниже (Схема 82).



Таблица 8. Общие выходы продуктов окислительного сульфонамидирования камфена.

No.	R	Х	Α	В	С	D	Общий
							выход
1	CF ₃	Br	77	—	—	14	91
2		Ι	_	_	72	11	83
3	$4-MeOC_6H_4$	Br	_	52	_	20	72
4		Ι	_	_	84	9	93
5	$4-\text{MeC}_6\text{H}_4$	Br	73	_	_	15	88
6		Ι	—	—	72	11	83
7	Ph	Br	_	61	_	22	83
8		Ι	_	_	88	8	96
9	$4-ClC_6H_4$	Br	70	_	_	19	89
10		Ι	—	—	70	12	84
11	$4-BrC_6H_4$	Br	_	_	61	23	84
12		Ι	_	_	81	14	95
13	$4-NO_2C_6H_4$	Br	_	60	_	11	71
14		Ι	_	_	64	14	78
15	Me	Br	_	30	42	14	86
16		Ι	—	—	—	12	74*

* 42 % *N*-(2-(иодметил)-3,3-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)ацетамид (**76**) и 20 % *N*-(1- (иодметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)ацетамид (**75**).

Примечательно, что галогенсульфонамидирование камфена, инициированное галогенсукцинимидами NXS, очень чувствительно к природе галогена X. Предполагаемый механизм реакции представлен ниже (Схема 83).

Схема 83



Различный ход реакции обусловлен более высокой способностью иода (по сравнению с бромом) анхимерно стабилизировать карбокатионы. Квантовохимические расчеты¹ на уровне MP2/Def2TZVP показали, что Br-содержащий интермедиат I является катионом открытого типа, а его иодный аналог II – катионом иодония, что следует из значительного укорочения $r_{5...3}$ и удлинения $r_{5...4}$ расстояния, гораздо больший угол α в катионе I и локализация положительного заряда на атоме иода в катионе II. Нуклеофильная атака MeCN или RSO₂NH₂ на атом углерода 4-CH, приводящая к разрыву связи C4–C5, благоприятна в катионе I, но неблагоприятна по катиону II (см. заряды q_{4-CH2} (Схема 84)).

Схема 84

Характеристические геометрические параметры и заряды атомов

	в катионах I и II.								
		$\frac{B}{8}$ Br	5						
Катион	<i>r</i> 53, Å	<i>r</i> _{5…4} , Å	α, °	$q_{ m Hlg}$	$q_{4-\mathrm{CH2}}$				
Ι	2.030	1.725	103.6	-0.020	0.126				
II	2.376	1.569	78.4	0.196	-0.011				

Структура неклассического катиона I на схеме 84 позволяет объяснить образование продуктов бромосульфонамидирования типа B в реакции с амидами 56 (NsNH₂), 57 (PhSO₂NH₂), 58 (4-MeOSO₂NH₂), 62 (MsNH₂), в MeCN, но не с наиболее кислым (и, следовательно, наименее осно́вным) трифламидом 1. По-видимому, низкоосновный трифламид не может конкурировать с ацетонитрилом в качестве нуклеофила, тогда как

¹ Расчёты выполнены проф. Б.А. Шаиняном

другие сульфонамиды могут атаковать стерически легкодоступный атом C4, несущий значительный положительный заряд, что и приводит к перегруппированым продуктам типа **B**.

Еще одна замечательная особенность реакции состоит в том, что продукты иодосульфонамидирования образуются без перегруппировки. Это указывает на более предпочтительное раскрытие иодониевого цикла в катионе **II** за счет нуклеофильной атаки спироциклического атома углерода стерически незатрудненной молекулой ацетонитрила, чем стерически затрудненным сульфонамидным нуклеофилом. Стоит отметить, что аналогичным образом баланс между основностью и стерической затрудненностью изменяет относительную реакционную способность в пользу ацетонитрила в реакции карбокатионов в реакциях норборнена [85]

Единственным случаем одновременного образования продуктов иодаминирования без перегруппировки (75) и с перегруппировкой (76) является NIS-иициированная реакция камфена с метансульфонамидом (схема 80). По-видимому, промежуточный катион II на схеме 83 подвергается атаке ацетонитрилом с образованием катиона IV, в котором либо разрывается связь C4–C5 и образуется связь C3–C5 с образованием в конечном итоге амида 76, либо он захватывает молекулу воды с образованием амида без перегруппировки 75. Возникновение перегруппировки только для реакции с метансульфонамидом происходит, вероятно, за счет электрофильного содействия через разрыв связи C3–I, а раскрытие катиона иодония II – из-за наибольшей нуклеофильности метансульфонамида в сравнении с другими исследованными сульфонамидами. Вдвое больший выход продукта 76, чем 75, свидетельствует о легкости скелетной перегруппировки связей С–C в промежуточном катионе V (Схема 85).

Схема 85



При проведении реакции камфена **49** с трифламидом **1** и бензолсульфонамидом **57** в присутствии окислительной системы *t*-BuOCl/NaI в ацетонитриле, перегруппировки скелета в субстрате не происходит. В обоих случаях образуются продукты иодосульфонамидирования структуры **C** (Схема 82) в количестве $44\pm1\%$ вместе с $30\pm2\%$ побочного продукта **D** с общим выходом $74\pm1\%$. Образование структуры **C** как основного

продукта реакции и единственного продукта галогенсульфонамидирования согласуется с упомянутым выше предпочтительным раскрытием цикла в катионе **II** молекулой ацетонитрила.

В отсутствие ацетонитрила или другого растворителя, способного внедряться в структуру субстрата, реакция камфена с трифламидом **1** в CH_2Cl_2 под действием NBS дает 77% соединения типа **B** и небольшое количество (14%) бромида **D**, который является единственным продуктом в реакции с тозиламидом **51** и образуется с низким выходом (27%) (Схема 82).

Отсутствие продуктов, содержащих мезильную группу, в реакции, представленной на схеме 81, вероятно, связано со значительно более низкой иодирующей активностью MsNHI, оцененной по энергии разрыва связи N–I, по сравнению с таковой в TfNHI, которая, по расчетам, на 84.2 ккал/моль выше (более эндотермическая).

2.4. Реакции трифламида с аллилсодержащими соединениями в присутствии NBS

В данном разделе описаны реакции аллилгалогенидов, аллилового спирта, аллиламина, акрилонитрила и аллилцианида с трифламидом в окислительных условиях.

Реакция аллилхлорида **80** и аллилбромида **81** с трифламидом **1** в присутствии NBS и ацетонитрила при комнатной температуре дает соответствующие амидины – *N*-(2-бром-3-галогенпропил)-*N*'-(трифторметилсульфонил)ацетимидамид **82, 83** (Схема 86).

Схема 86



X = Cl (80,82), Br (81,83)

Аналитически чистые соединения были выделены с помощью колоночной хроматографии. Структура соединений **82** и **83** была доказана с помощью ЯМР и ИКспектроскопии, а также данных элементного анализа. Так, ИК спектр соединения **82** содержит полосы v(NH) 3334, v(C=N) (1556) и v(C-Br) 663 см⁻¹, его ¹Н ЯМР-спектр содержит уширенный синглет NH-группы, триплет триплетов CHBr и синглет, характерный для CH₃ амидинового фрагмента. Спектр ЯМР ¹³С содержит сигнал амидинового углерода C=N и квартет группы CF₃.

Взаимодействие иодистого аллила **84** с трифламидом **1** в тех же условиях приводит к *N*-(2,3-дибромпропил)-*N*'-(трифторметилсульфонил)ацетимидамиду **83** (Схема 87).





Таким образом, был выделен амидин **83**, который был получен ранее по реакции бромистого аллила **81** с трифламидом **1** (Схема 86). Одной из причин образования амидина такого строения может быть делокализация положительного заряда карбокатиона, образующегося при присоединении электрофильной частицы к двойной связи аллильного субстрата, содержащего в своей структуре атом иода. Такое равновесие между ониевыми и открытыми катионами не наблюдается при наличии атома хлора в структуре исходного соединения (Схема 88).

Схема 88



При замене NBS на NIS в реакции субстратов **80** или **81** с трифламидом **1** были получены *N*-(2-иодо-3-галогенпропил)-*N*'-(трифторметилсульфонил)ацетимидамиды **85**, **86** (Схема 89).

Схема 89



Структура полученных соединений **85** и **86** была доказана с помощью ЯМР и ИКспектроскопии, а также данных элементного анализа. В спектре ЯМР ¹Н продуктов **85** и **86** наблюдаются широкие синглеты NH-групп. В соединении **86** группа -CHI значительно отличается по положению и форме сигнала метиновой группы в спектре ЯМР ¹Н от ранее полученного бромзамещенного амидина **85**. ИК-спектр содержит две полосы поглощения v(NH) 3326, 3231 и v(C=N) 1577, 1553 см⁻¹, а удвоение сигналов квартета CF₃ в спектре ЯМР ¹³С и наличие двух сигналов в спектре ЯМР ¹⁹F может указывать на таутомерию полученного амидина **86** (Схема 90).



Реакция иодистого аллила 84 с трифламидом 1 и NIS не протекает в тех же условиях. Для сравнения в качестве субстратов были выбраны аллиловый спирт 87 и аллиламин 88. Реакция не протекала с аллиламином 88 из-за сильной полимеризации реакционной смеси. В случае спирта 87 был получен амидин 89, который был выделен ранее в реакции диаллилформаля с трифламидом и NBS (Схема 91) и описан в работе [171]:

Схема 91



С акрилонитрилом ни в системе *t*-BuOCl/NaI, ни в присутствии NBS, при комнатной температуре или при охлаждении, не удалось выделить никаких продуктов, повидимому, из-за легкой полимеризации в окислительных условиях [172]. В отличие от этого, NBS-индуцированная реакция трифламида 1 с аллилцианидом 90 в ацетонитриле дает продукт бромтрифламидирования 91, подобно реакциям других субстратов в аналогичных условиях [85, 171]. Выход N-(2-бром-3-цианопропил)-N'-(трифлил)этанимидамида 91, выделенного колоночной хроматографией, составил 60%. Его структура была доказана методами ЯМР, ИК-спектроскопии и HRMS. В частности, ИК-спектр амидина **91** содержит полосы поглощения v(NH) 3324, v(C≡N) 2259 и v(NHC=N) 1560 см⁻¹, в спектре ¹Н ЯМР наблюдается широкий синглет NH, сигналы диастереотопных протонов CH₂N и синглет метильной группы в амидиновом фрагменте. Спектр ЯМР ¹³С содержит сигналы C=N и C=N, квартет CF₃, и соответствующий сигнал появляется в спектре ЯМР ¹⁹ F. Использование бо́льших количеств реагентов позволило выделить минорный продукт, *N*-(2-бром-3-цианопропил)трифламид **92**, не имеющий ацетонитрильного фрагмента (Схема 92). Его структура также была подтверждена с помощью ЯМР и ИКспектроскопии. Соотношение продуктов 91 и 92, по данным спектроскопии ЯМР¹Н, составило ~4:1.



В реакции с хлористым аллилом **80**, заменив в качестве растворителя ацетонитрил на тетрагидрофуран, предполагалось получить аминоэфиры, как это было ранее получено в других работах [85, 173]. Однако вместо этого было выделено дибромопроизводное **93**, т.е. реакция идет как бромирование субстрата под действием NBS без участия трифламида (Схема 93).



Трифламид практически не взаимодействует с ненасыщенными субстратами в растворителях с низкой основностью [158].

При проведении реакции с аллилцианидом **90**, но с использованием тетрагидрофурана вместо ацетонитрила, был получен продукт, в образование которого протекает через стадию захвата молекулы тетрагидрофурана, *N*-[4-(2-бром-3-цианопропокси)бутил]трифламид **94** (Схема 94).





Вследствие отсутствия возможности образования амидина **91** при замене ацетонитрила на хлористый метилен, была изучена возможность получения продуктов бромтрифламидирования. Так, два региоизомерных продукта бромтрифламидирования **92** и **95** выделены как индивидуальные соединения с доказанной структурой и составом с помощью ИК, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Дибромпроизводное аллилцианида **96** и 3-бром-4-гидроксибутанитрил **97** также были получены с сопоставимыми выходами (Схема 95). Преобладание реакции бромирования над бромтрифламидированием, вероятно, связано с низкой растворимостью трифламида в хлористом метилене.

Схема 92



Ниже представлены предполагаемые пути образования продуктов **91**, **92**, **95** (Схема 96). При взаимодействии TfNH₂ и NBS, образуется активная частица TfNHBr, действующая как источник электрофильного Br⁺, который присоединяется к двойной связи субстрата с образованием катиона бромония. Дальнейший ход реакции определяется реакционной средой. В ацетонитриле, обладающем более высокой основностью, чем трифламид (780 [162] против 740 кДж/моль [163]), молекула ацетонитрила захватывается бромониевым катионом с последующим присоединением трифламидного аниона с образованием амидина **91**. Конкурентная атака трифламидного аниона приводит к образованию небольшого количества аддукта **92** (Схема 92). В CH₂Cl₂, в отсутствие альтернативного нуклеофила, образуются исключительно изомерные бромамины **92** и **95** в результате атаки TfNHBr на бромониевый катион. Образование дибромида **96** и бромоспирта **94** может происходить либо путем замены трифламидного остатка соединения **92** на бром или гидроксил, либо путем раскрытия цикла бромониевого катиона соответствующими анионами.

Схема 96



2.5. Реакции сульфонамидов с непредельными силанами в присутствии NBS и *t*-BuOCl+NaI

Было изучено взаимодействие трифламида **1** и 1,1,3,3-тетраметил-1,3дивинилдисилоксана **98**. В рамках данной диссертации были также изучены реакции окислительного присоединения трифламида **1** к гекса-1,5-диену, который можно формально рассматривать как углеродный аналог субстрата **98**, поскольку диен также имеет концевые двойные связи у атомов углерода 1 и 5. Ранее коллегами нашей группы было показано, что в случае с диеном образовывались 2,5-иодметилзамещенные пирролидины для всех сульфонамидов [165, 166], а в случае с трифламидом – еще и 3,8-бис(трифторметилсульфонил)-3,8-диазабицикло[3.2.1]октан [165]. Получение 3,8-диазабицикло[3.2.1]октана в реакции гекса-1,5-диена с трифламидом является единственным примером однореакторной сборки таких структур [165].

Взаимодействие трифламида **1** и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана **98** также является необычным примером реакции окислительного сульфонамидирования и протекает с образованием двух гетероциклических продуктов – минорного *N*-((6-иодо-2,2,7,7-тетраметил-4-(трифторметилсульфонил)-1,4,2,7-оксазадисилепан-3-ил)метил)трифламида **99**, и основного 2,2,4,4-тетраметил-6,8-бис(трифторметилсульфонил)-3-окса-6,8-диаза-2,4-дисилабицикло[3.2.2]нонана **100** (Схема 97) [174].

Схема 97



Строение продуктов доказано методами ЯМР ¹Н и ¹³С по наличию соответствующих сигналов протонов метиленовых и метиновых групп, протона NH-группы для соединения **99**, а также двух сигналов групп CF₃ в спектрах ЯМР ¹³С и ¹⁹F. Однозначно структура продуктов была доказана методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 11–15). Монокристаллы веществ **99** и **100** были получены перекристаллизацией из гексана.



Рис. 11. РСА соединений **99** и **100**



Рис. 12. Водородные связи І…І и F…F в кристалле соединения 99



Рис. 13. Короткие взаимодействия СН…О в кристале соединения 100



Рис. 14. Галогеновые связи І…І и F…F в кристалле соединения 99



Рис. 15. Галогеновые связи І…І и F…F в кристалле соединения 100

Исходя из структуры соединений **99** и **100**, можно было предположить, что они могли бы образовываться последовательно. В таком случае, на первой стадии могла бы происходить последовательная атака субстрата **98** промежуточно образующимся в присутствии *t*-BuOCl+NaI интермедиатом TfNHI с образованием продукта α-иод-β-аминирования по обеим двойным связям, который под действием TfNHI претерпевает циклизацию в продукт **99** (Схема 98).



На второй стадии продукт **99** под действием TfNHI циклизуется с образованием бициклического соединения **100** (Схема 99).



Образование продукта **100** является первым примером однореакторной сборки структуры 3-окса-6,8-диаза-2,4-дисилабицикло[3.2.2]нонана с выходом 81%. Продуктов, аналогичных соединениям **99** и **100** нами в литературе обнаружено не было. Также в следовых количествах были выделены продукты α-иод-β-хлорирования по одной двойной связи (1-(2-хлор-1-иодэтил)-1,1,3,3-тетраметил-3-винилдисилоксан **101** и обеим двойным связям (1,3-бис(2-хлор-1-иодэтил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан **102** субстрата **98** (Схема 100).

Схема 100



Также для 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана **98** была изучена реакция с трифламидом **1** в присутствии NBS в ацетонитриле. Реакция протекает по обеим двойным связям субстрата **98** с почти количественным выходом с образованием единственного продукта – соответствующего симметрично замещенного амидина **103** (Схема 101).

Схема 101



Симметричное строение соединения **103** было однозначно установлено методами спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C по наличию одного набора сигналов метиновых и метиленовых групп, метильной группы амидинового фрагмента, а также одного сигнала группы CF₃ в спектре ЯМР ¹⁹F. В ИК-спектре присутствует полоса при 1661 см⁻¹, что соответствует колебаниям группы C=N. Элементный состав продукта соответствует структуре **103**.

Далее были изучены реакции аренсульфонамидов (4-хлорбензол-, 4-бромбензолсульфонамида 50 и 63, нозиламида 56, бензолсульфонамида 57) и метансульфонамида 62 с тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном 17 в присутствии *t*-BuOCl+NaI или NBS в ацетонитриле.

Взаимодействие субстрата 98 с нозиламидом 56 в присутствии *t*-BuOCl+NaI приводит к единственному продукту – бициклическому диазиридину структуры 104 (Схема 102).

Схема 102



Продукт образуется с почти количественным выходом. В следовых количествах был выделен (1,3-бис(2-хлор-1-иодэтил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан **102**. Строение продукта **104** было однозначно доказано методами ЯМР ¹Н и ¹³С по наличию соответствующих сигналов метиленовых и метиновых групп, в том числе характеристичных для азиридинов сигналов атомов углерода CH₂ и CH групп около 30 м. д. с CH-константами ~180 Гц, а также данными элементного анализа.

В присутствии NBS в ацетонитриле тетраметил-1,3-дивинилдисилоксан **98** с нозиламидом **56** дает единственный продукт присоединения нозиламида по одной двойной связи субстрата – амидин структуры **105** с хорошим выходом. Кроме того, в виде примеси был выделен продукт бромирования **106** также по одной связи силоксана **98** (Схема 103).



Также были исследованы реакции 4-хлор-, 4-бромбензолсульфонамида 50 и 63, бензолсульфонамида 57 и мезиламида 62 с субстратом 98. К нашему удивлению, ни в одной из этих реакций не образуются продукты, содержащие сульфонамидный фрагмент. В случае с *t*-BuOCl+NaI были выделены исходные сульфонамиды и продукты галогенирования 101 и 102. В присутствии NBS также был выделен исходный сульфонамид и продукт 106 (Схема 104).

Схема 104

$$101 + 102 \xrightarrow{t-BuOCl+NaI}_{MeCN} \frac{RSO_2NH_2 + 98}{R = 4-ClC_6H_4 - 50} \xrightarrow{NBS}_{MeCN} 106$$

Ph - 57
CH₃ - 62
4-BrC₆H₄ - 63

В продолжение исследований были изучены реакции (аллилокси)триметилсилана **107**, триметокси(винил)силана **108** и трис(2-метоксиэтокси)винилсилана **109** с трифламидом **1** в присутствии NBS в ацетонитриле.

Реакция трифламида 1 и (аллилокси)триметилсилана 107 не приводит к продуктам, содержащих атом кремния. В результате реакции были получены *N*-((5-(бромметил)-4-(трифторметилсульфонил)морфолин-3-ил)метил)трифторметилсульфонамид 110 и *N*-(2-бром-3-гидроксипропил)-*N*'-(трифторметилсульфонил)ацетимидамид 111 в соотношении примерно 2:1 (Схема 105).

Схема 105



Продукты **110** и **111** являются результатом десилилирования исходного аллильного кремнийсодержащего субстрата **107**. На схеме 106 представлен предполагаемый механизм реакции. Аналогичные превращения, но не аллилоксисиланов, а аллилсиланов наблюдались ранее в реакции с трифламидом [171].



Схема 106

Строение продукта **110** было доказано методами ЯМР ¹Н и ¹³С по наличию сигналов соответствующих протонов групп СН и CH₂, протона NH, наличию шести сигналов атомов углерода в спектре ЯМР ¹³С, не считая трифлильных, – двух характеристичных сигналов групп CH₂OCH₂ при 62 и 64 м.д., характеристичного сигнала группы CH₂Br при 32 м.д, а также двух сигналов групп CF₃ в спектрах ЯМР ¹³С и ¹⁹F. Элементный состав продукта соответствует структуре **110**. Строение продукта **111** было доказано аналогичным образом по наличию сигналов протонов групп CH, CH₂ и CH₃, протона NH и гидроксильной группы и соответствующих им сигналов в спектре ¹³C, а также полос групп C=N, NH и OH в ИК спектрах. Элементный состав соответствует структуре **111**.

Взаимодействие трифламида 1 с триметокси(винил)силаном 108 присутствии NBS в ацетонитриле приводит к образованию единственного продукта – амидина структуры 112 (Схема 107).

Схема 107

$$\begin{array}{cccc} TfNH_2 &+ & \\ 1 & 108 \end{array} \xrightarrow{NBS} & \\ HN & \\ HN & \\ MeCN, rt, 24 h & \\ (MeO)_3Si & \\ \hline 112 \\ (80\%) \end{array}$$

Строение продукта доказано наличием сигналов групп CH, CH₂, а также метильной группы при амидиновом фрагменте и трех групп (OMe), протона NH в спектрах $\text{ЯMP}^{-1}\text{H}$ и соответствующих им сигналов в спектре 13 C, а также полос групп C=N, NH в ИК-спектрах. Элементный состав соответствует структуре **112**. Региоселективность присоединения соответствует раскрытию промежуточного бромониевого катиона путем атаки молекулой ацетонитрила со стороны стерически более доступной CH₂ группы.

Реакция трис(2-метоксиэтокси)винилсилана **109** с трифламидом **1** в присутствии NBS в ацетонитриле, к нашему удивлению, продуктов, содержащих трифламидный остаток и атом кремния не дает – в результате был выделен единственный продукт десилилирования – 6-(бромметил)-2,5,7,10-тетраоксаундекана **113** (Схема 108).

Схема 108



Строение соединения **113** было доказано наличием сигналов групп CH, CH₂ и CH₃ в спектрах ЯМР ¹H, а также характеристичных сигналов групп OCH₂ и OCH₃ при 60 и 70 м.д., сигнала группы CH₂Br при 30 м.д., и наиболее характеристичного сигнала группы $CH(OCH_2CH_2OCH_3)_2$ при 105 м.д. Элементный состав продукта соответствует структуре **113**. Предполагаемый механизм реакции представлен ниже (Схема 109).

Схема 109



Таким образом, направление реакции непредельных силанов с различными сульфонамидами в окислительных условиях сильно зависит от природы субстратов и окислительных систем. Проведенный анализ зависимости направления реакции от строения и реакционной способности непредельных силанов и силоксанов может быть полезен для получения продуктов с заданной структурой.

2.6. Циклизация амидинов и аминоэфиров под действием оснований

Для раскрытия синтетического потенциала синтезированных бромамидинов была исследована возможность синтеза имидазолинов путем элиминирования HBr у соединений 14, 35, 37-39, 42 под действием карбоната калия (Схема 110). Соответствующие имидазолины 114–119 были получены с выходами, близкими к количественным.

Схема 110



Имидазолиновый фрагмент присутствует во многих природных соединениях; различные производные имидазолинов используются в фармацевтической и координационной химии, в органическом синтезе и гомогенном катализе [84].

Также было обнаружено, что продукты **115** и **118** на воздухе подвергаются гидролизу до соответствующих амидов **120** и **121**, на что указывает появление сигналов NH-групп при 7.17 и 6.27 м.д. (для **120**) или при 6.72 и 6.01 (для **121**) в спектрах ЯМР ¹H, а также исчезновение сигналов азометинового атома углерода при 150–155 м.д. и появление сигналов амидного углерода при 172–173 м. д. в спектрах ЯМР ¹³С. Механизм гидролиза имидазолинов хорошо известен [175] и включает расщепление связи C=N с образованием β -аминозамещенных амидов (Схема 111).



Наличие в спектре ЯМР ¹Н двух дублетных сигналов NH-групп указывает на расположение этих NH-протонов при CH-группах, что свидетельствует об образовании аддуктов **120** и **121**. Наличие групп CH₂NH и CHNH аддукта подтверждается наличием двух полос разной формы в ИК спектре v(NH) 3352, 3119 см⁻¹.

Продукты **16-18** были подвергнуты циклизации. Полученные продукты **122–124** были циклизованы в оксазоканы путем внутримолекулярного нуклеофильного замещения атома брома под действием карбоната калия (Схема 112).





Амидины 82 и 83, полученные из аллилцианида, также были вовлечены в реакцию с K₂CO₃ в ацетонитриле. В результате внутримолекулярной циклизации были получены замещенные имидазолины 125 и 126 хорошим выходом. Однако в данном случае при длительном стоянии на воздухе бромзамещенный имидазолин 126 также гидролизуется до диаддукта 127 (Схема 113).

Схема 113



Также была изучена реакция амидина **91** с карбонатом калия или триэтиламином в ацетонитриле и было обнаружено, что дегидробромирование действительно происходит, но вместо ожидаемого 5-цианометилимидазолина **128** неожиданно образуется линейный N-[3-цианопроп-2-ен-1-ил]]-N'-(трифлил)этанимидамид **129**. Еще более неожиданным было образование изомерного N-[3-цианопроп-1-ен-1-ил)]-N'-(трифлил)этанимидамида **130** при проведении двухстадийной однореакторной реакции трифламида, алкена, NBS и K_2CO_3 , которая, как было показано ранее [158], также может приводить к имидазолинами (Схема 114):



Структура изомеров 129 и 130 была однозначно подтверждена их спектрами ¹Н ЯМР: в изомере 129 слабопольный сигнал (6.49 м.д.) β -винильного протона проявляется как дублет триплетов с КССВ 14.1 и 1.2 Гц и, следовательно, принадлежит фрагменту NC-CH=C<u>H</u>-CH₂-, а сильнопольный сигнал (5.65 м.д.) α -винильного протона проявляется как дублет фрагмента NC-C<u>H</u>=CH-CH₂-. Напротив, в изомере 130 слабопольный сигнал (6.94 м.д.) представляет собой дублет, принадлежащий фрагменту -CH=C<u>H</u>-NH, тогда как сильнопольный (5.06 м.д.) – дублет триплетов с 11.1 и 1.6 Гц в фрагменте -C<u>H</u>=CH-NH. Соединение имеет транс-конфигурацию двойной связи. Замена триэтиламина или K₂CO₃ на стерически затрудненный 2,4,6-триметилпиридин (2,4,6-коллидин) не изменяет ход реакции в тех же условиях, приводя к образованию амидина 129 как единственного изомера с выходом 75%.

Продукты окислительного сульфонамидирования, аминоэфиры, полученные при проведении реакции трифламида с алкенами в среде ТГФ, также под действием оснований подвергаются внутримолекулярной гетероциклизации до соответствующих 1,4-оксазоканов [173]. Однако реакция соединения **94** с карбонатом калия вместо циклизации протекала как дегидробромирование с образованием изомерных линейных продуктов, N-(4-((3-циано-аллил)окси)бутил)трифламида **131** и N-(4-((3-цианопроп-1-ен-1-ил)окси)бутил)трифламида **132** в соотношении 1:2 с общим выходом 80 % (Схема 115).





Образование двух региоизомеров 131 и 132 при дегидробромировании соединения 94, в отличие от реакции элиминирования амидина 91 (Схема 114), может быть обусловлено лучшим сопряжением связи C=C с атомом кислорода, чем с аминовым атомом азота в амидине 130 из-за очень сильного сопряжения последнего со связью C=N в амидиновом фрагменте [176]. Структура региоизомеров 131 и 132 была подтверждена данными спектроскопии спектрами ЯМР, как описано выше для региоизомеров 129 и 130.

ГЛАВА 3. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДРОБНОСТИ

(Экспериментальная часть)

Общие сведения

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ¹⁵N и ²⁹Si получены на приборе Bruker DPX-400 на частотах 400 МГц (¹H), 100 МГц (¹³C), 40.5 (¹⁵N), 376 МГц (¹⁹F) и 79.5 МГц (²⁹Si), химические сдвиги (¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F и ²⁹Si) приведены в миллионных долях (м.д.). Сигналы остаточных протонов растворителя для CDCl₃ δ_H 7.27 и δ_C 77.1 м.д., для CD₃CN δ_H 1.95 и δ_C 1.3 и 118 м.д. ИК-спектры получены на спектрофотометре Bruker Vertex 70 в таблетках KBr или плёнке. Масс-спектры высокого разрешения получены на приборе Agilent 6210 (HR-TOF-MS, ESI+, ионизация в ацетонитриле в присутствии 0.1% гептафтормасляной кислоты (HFBA). Температуру плавления измеряли на аппарате Boetius. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Bruker D8 Venture, излучение МоК_α. Идентификационные номера (CCDC) соединений, охарактеризованных методом PCA: **4** – 2161129, **42** – 2059477, **44** – 2164653, **48** – 2164702, **52** – 2159125, **60** – 2174560, **65** – 2177406, **66** – 2177719, **67** – 2164790, **99** – 2059476, **100** – 2059475. Данные об этих соединениях можно получить в Кембриджской кристаллографической базе данных (https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

ТРИФЛАМИДИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ СТИРОЛА

Реакция стирола с трифламидом с NBS в ацетонитриле

К раствору трифламида (2 г, 13,4 ммоль) в ацетонитриле (50 мл) добавили стирол (1,55 мл, 13,4 ммоль) и NBS (2,63 г, 14,8 ммоль). Раствор перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре в воздушной атмосфере. После отгонки ацетонитрила на роторном испарителе остался тёмно-коричневый маслообразный остаток (7,14 г). Из этого остатка удаляли сукцинимид методом переосаждения путём добавления диэтилового эфира (50 мл). После – отогнали эфир и сделали разделение на хроматографической колонке с силикагелем (гексан, гексан : диэтиловый эфир = 1:1, диэтиловый эфир) с выделением *N*-(1-фенил-2-((трифторметил)сульфонамидо)-этил)ацетамида **3** (3,89 г, 94%).

N-(1-Фенил-2-((трифторметил)сульфонамидо)этил)ацетамид, 3



Белые кристаллы. 3,89 г, 94%. Т. пл. 111 °С.

¹Н ЯМР (400 МГц, CD₃CN): δ = 7.69 (ушир. тр, NHSO₂CF₃, *J* = 5.5 Гц, 1Н), 7.52 (ушир. д, NHC(O)CH₃, *J* = 8.2 Гц, 1Н), 7.43–7.32 (м, Ph, 5H), 5.12 (дд, CH, *J* = 15.0, 7.2 Гц, 1Н), 3.53 (тр, CH₂, *J* = 7.2 Гц, 2Н), 1.98 (с, CH₃, 3H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CD₃CN): δ = 172.2 (C=O), 139.5 (C_i), 129.6 (C_o), 128.9 (C_p), 127.9 (C_м), 120.7 (кв, *J* = 320.8 Гц, CF₃), 54.5 (*C*H), 49.0 (*C*H₂), 22.9 (*C*H₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CD₃CN): δ = -77.2.

ИК (КВг, v, см⁻¹): 3317, 3076, 1658, 1546, 1441, 1374, 1206, 1186, 1142, 1061.

HRMS (ESI): m/z вычислено для $[M + H]^+$, $C_{11}H_{14}F_3N_2O_3S^+$: 311.0677; найдено: 311.0712.

Трифламидирование стирола в окислительной системе иодозобензола в присутствии каталитического количества CuCl с дальнейшим добавлением молекулярного иода в ацетонитриле

В трёхгорловую колбу поместили трифламид, иодозобензол (0,74 г, 3,4 ммоль), стирол (0,39 мл, 3,4 ммоль), каталитические количества CuCl (33 мг, 0,17 ммоль, 5%, молярных) и 20 мл ацетонитрила. Перемешивали на магнитной мешалке в течение 24 часов. Реакция трифламидирования не прошла. Добавили молекулярный иод (0,85 г, 3,4 ммоль) и ещё одну порцию стирола (0,39 мл, 3,4 ммоль), разогревали до 75°C в течение четырёх часов, после перемешивали ещё 24 чсаса. Отогнали ацетонитрил на роторном испарителе. Растворили остаток в диэтиловом эфире, добавили насыщенный раствор тиосульфата натрия для удаления иода, поместили в делительную воронку, встряхивали, затем разделили смесь. Сушили эфирный слой от остатков воды над CaCl₂. Далее отогнали эфир на роторном испарителе. Далее хроматографировали на крупнозернистом силикагеле (r=0,06-0,2 мм). Элюент - гексан, эфир:гексан - 1:1, эфир:гексан - 1:2, эфир. При элюировании чистым эфиром выделился продукт – *N*-(4-иодо-1,3-дифенилбутил)ацетамид **4** (0,94 г, 72%).

N-(4-Иодо-1,3-дифенилбутил)ацетамид, 4



Белые кристаллы. 0,94 г, 72%. Т. пл. 187.2 °С.

¹Н ЯМР (400 МГц, CD₃CN): δ = 7.41–7.12 (м, Ph, 10H), 6.87 (д, NH, *J* = 7.7 Гц, 1H), 4.36 (ддд, CHN, *J* = 11.3, 7.7, 3.4 Гц, 1H), 3.49 (дд, CH^AHI, *J* = 9.7, 6.2 Гц, 1H), 3.35 (дд, СНН^{*B*}І, *J* = 9.7, 8.3 Гц, 1Н), 3.12–2.01 (м, CH, 1Н), 2.26–2.18 (м, CH^AH, 1Н), 2.17 (с, CH₃, 3H), 2.03–1.97 (м, CHH^{*B*}, 1H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CD₃CN): δ = 170.0 (C=O), 145.9, 143.3, 129.5, 129.4, 128.7, 128.1, 127.8, 126.8, 52.2 (CHNH), 46.4 (CH₂), 43.8 (CH), 22.9 (CH₃), 14.1 (CH₂I).

Элементный анализ (%) для C₁₈H₂₀INO: вычислено: C, 54.97; H, 5.13; N, 3.56; I, 32.27; найдено: C, 54.94; H, 5.11; N, 3.54; I, 31.98.

Реакция пара-хлорстирола с трифламидом с NBS в ацетонитриле

К раствору трифламида (2 г, 13,4 ммоль) в ацетонитриле (50 мл) добавили парахлорстирол (1,71 мл, 13,4 ммоль) и NBS (2,63 г, 14,8 ммоль). Раствор перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре в воздушной атмосфере. После отгонки ацетонитрила на роторном испарителе остался тёмно-коричневый маслообразный остаток (7,29 г). Из этого остатка удаляли сукцинимид методом переосаждения путём добавления диэтилового эфира (50 мл). После – отогнали эфир и сделали разделение на хроматографической колонке с силикагелем (гексан, гексан : диэтиловый эфир = 1:1, диэтиловый эфир) с выделением *N*-(1-(4-хлорфенил)-2-(трифторметилсульфонамидо)этил)ацетамида **10** (3,98 г, 86%).

N-(1-(4-Хлорфенил)-2-((трифторметил)сульфонамидо)этил)ацетамид, 10



Белые кристаллы. 3,98 г, 86%. Т. пл. 109.5 °С.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 7.70 (тр, NHSO₂CF₃, *J* = 5.8 Hz, 1H), 7.33 (д, CH_o, *J* = 8.3 Гц, 2H), 7.33 (д, CH_m, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.20 (ушир. с, NHC(O)CH₃, 1H), 5.21-5.11 (м, CH, 1H), 3.58-3.44 (м, CH₂, 2H), 2.06 (с, CH₃, 3H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 172.6 (C=O), 135.9 (C_i), 134.5 (C_p), 129.3 (C_o), 128.0 (C_m), 119.7 (кв, *J* = 320.9 Hz, CF₃), 53.6 (CH), 48.4 (CH₂), 22.7 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 MHz, CDCl₃): δ = -77.6.

ИК (КВг, v, см): 3326, 3312, 3067, 1656, 1541, 1437, 1375, 1185, 1140, 1069.

HRMS (ESI): *m/z* вычислено для [*M*+H]⁺: C₁₁H₁₃F₃N₂O₃SCl⁺: 345.0288; найдено: 345.0283.

Реакция α-метилстирола с трифламидом с NBS в ацетонитриле

К раствору трифламида (2 г, 13,4 ммоль) в ацетонитриле (50 мл) добавили α-метилстирол (1,73 мл, 13,4 ммоль) и NBS (2,63 г). Раствор перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре в воздушной атмосфере. После отгонки ацетонитрила на роторном испарителе остался тёмно-коричневый маслообразный остаток (7,46 г). Из этого остатка удаляли сукцинимид методом переосаждения путём добавления диэтилового эфира (50 мл). После – отогнали эфир и сделали разделение на хроматографической колонке с силикагелем (гексан, гексан : диэтиловый эфир = 1:1, диэтиловый эфир) с выделением *N*-(2-фенил-1-((трифторметил)сульфонамидо)пропан-2ил)ацетамида **11** (3,00 г, 69%).

N-(2-Фенил-1-(трифторметилсульфонамидо)пропан-2-ил)ацетамид, 11



Белые кристаллы. 3,00 г, 69%. Т. пл. 91.8 °С.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 7.68 (тр, NHSO₂CF₃, *J* = 5.0 Гц, 1Н), 7.43–7.27 (м, Ph, 5H), 6.21 (с, NHC(O)CH₃, 1H), 3.88 (дд, CH^AH, *J* = 13.7, 5.0 Гц, 1H), 3.51 (дд, CHH^B, *J* = 13.7, 5.0 Гц, 1H), 2.05 (с, CH₃C(O), 3H), 1.67 (с, CH₃, 3H).

¹³C ЯМР (100 МΓц, CDCl₃): δ = 171.7 (C=O), 142.0 (Si), 129.0 (C_o), 128.0 (C_p), 125.0 (C_M), 59.9 (C-N), 52.9 (CH₂), 25.4 (CH₃), 23.9 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ = -77.0.

ИК (КВг, *v*[~], см⁻¹): 3394, 3368, 3155, 3080, 2931, 1773, 1701, 1653, 1558, 1375, 1231, 1188, 1144, 1071.

Элементный анализ (%) для C₁₂H₁₅F₃N₂O₃S: вычислено: C, 44.44; H, 4.66; N, 8.64; F, 17.57; S, 9.89; найдено: C, 44.40; H, 4.63; N, 8.62; F, 17.01; S, 9.25.

Реакция стильбена с трифламидом с NBS в ацетонитриле

К раствору трифламида (2 г, 13,4 ммоль) в ацетонитриле (50 мл) добавили стильбен (2,42 г, 13,4 ммоль) и NBS (2,63 г, 14,8 ммоль). Раствор перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре в воздушной атмосфере. После отгонки ацетонитрила на роторном испарителе остался тёмно-коричневый маслообразный остаток (8,31 г). Из этого остатка удаляли сукцинимид методом переосаждения путём добавления диэтилового эфира (50 мл). После – отогнали эфир и сделали разделение на хроматографической

колонке с силикагелем (гексан, гексан : диэтиловый эфир = 1:1, диэтиловый эфир) с выделением *N*-(1-циклогексил-2-(трифторметилсульфонамидо)этил)ацетамида **12** (4,04 г, 78%).

N-(1-Циклогексил-2-(трифторметилсульфонамидо)этил)ацетамид, 12



Белые кристаллы. 4,04 г, 78%. Т. пл. 183 °С.

¹Н ЯМР (400 МГц, CD₃CN): $\delta = 9.02$ (д, NHSO₂CF₃, J = 8.33 Гц, 1H), 7.70 (д, NH, J = 8.33 Гц, 1H), 7.36–7.15 (м, Ph, 10H), 5.53 (тр, CHNHSO₂CF₃, J = 9.5 Гц, 1H), 4.92 (тр, CHNHC(O)CH₃, J = 9.5 Гц, 1H), 2.05 (с, CH₃, 3H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CD₃CN): δ = 172.9 (C=O), 139.5 (Si), 138.8 (Si), 129.4, 129.3, 129.0, 128.99, 128.91, 128.6, 128.4, 120.1 (кв, *J* = 320.3 Гц, CF₃), 65.1 (CH), 59.4 (CH), 22.9 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CD₃CN): δ = -78.5.

ИК (КВг, v[~], см⁻¹): 3393, 3065, 3034, 2888, 1656, 1541, 1496, 1375, 1362, 1229, 1199, 1147, 1062.

Элементный анализ (%) для C₁₇H₁₇F₃N₂O₃S: вычислено: C, 52.84; H, 4.43; N, 7.25; F, 14.75; S, 8.30; найдено: C, 52.83; H, 4.41; N, 7.20; F, 14.06; S, 7.98.

Реакция халкона с трифламидом с NBS в ацетонитриле

К раствору трифламида (2 г, 14,3 ммоль) в ацетонитриле (50 мл) добавили халкон (2,82 г, 14,3 ммоль) и NBS (2,63 г, 14,8 ммоль). Раствор перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре в воздушной атмосфере. После отгонки ацетонитрила на роторном испарителе остался тёмно-коричневый маслообразный остаток (8,72 г). Из этого остатка удаляли сукцинимид методом переосаждения путём добавления диэтилового эфира (50 мл). После – отогнали эфир и сделали разделение на хроматографической колонке с силикагелем (гексан, гексан : диэтиловый эфир = 1:1, диэтиловый эфир) с выделением *N*-(3-оксо-1,3-дифенил-2-((трифторметил)сульфонамидо)пропил)ацетамида **13** (4,22 г, 76%).

N-(3-Оксо-1,3-дифенил-2-((трифторметил)сульфонамидо)пропил)ацетамид, 13


Белые кристаллы. 4,22 г, 76%. Т. пл. 207 °С.

¹Н ЯМР (400 МГц, CD₃CN): δ = 7.90 (д, CH, *J* = 7.3 Гц, 2H), 7.70 (д, NHSO₂CF₃, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.66 (тр, CH, *J* = 7.3 Гц, 1H), 7.52 (тр, CH, *J* = 7.3 Гц, 2H), 7.40 (д, CH, *J* = 7.3 Гц, 2H), 7.33 (тр, CH, *J* = 7.3 Гц, 2H), 7.27 (тр, CH, *J* = 7.3 Гц, 1H), 6.99 (д, NHC(O)CH₃, *J* = 8.1 Гц, 1H), 5.50 (дд, CH, *J* = 8.3, 5.4 Гц, 1H), 5.44 (дд, CH, *J* = 8.1, 5.4 Гц, 1H), 2.20 (с, CH₃, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CD₃CN): δ = 196.2 (Ph(C)O), 171.4 (NHC(O)), 137.80, 135.4, 135.5, 129.9, 129.6, 129.4, 129.2, 128.5, 64.2 (CH), 56.0 (CH), 22.91 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CD₃CN): δ = -78.4.

ИК (КВг, \tilde{v} , см⁻¹): 3340, 3123, 3034, 2925, 1691, 1634, 1570, 1489, 1385, 1231, 1195, 1146, 1002.

Элементный анализ (%) для C₁₈H₁₇F₃N₂O₄S: вычислено: C, 52.17; H, 4.14; N, 6.76; F, 13.75; S, 7.74; найдено: C, 52.14; H, 4.09; N, 6.75; F, 13.12; S, 7.33.

Реакция виницилклогексана с трифламидом с NBS в ацетонитриле

К раствору трифламида (2 г, 13,4 ммоль) в ацетонитриле (50 мл) добавили винилциклогексан (1,83 мл, 13,4 ммоль) и NBS (2,63 г, 14,8 ммоль). Раствор перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре в воздушной атмосфере. После отгонки ацетонитрила на роторном испарителе остался тёмно-коричневый маслообразный остаток (7,20 г). Из этого остатка удаляли сукцинимид методом переосаждения путём добавления диэтилового эфира (50 мл). После – отогнали эфир и сделали разделение на хроматографической колонке с силикагелем (гексан, гексан : диэтиловый эфир = 1:1, диэтиловый эфир) с выделением (*Z*)-*N*-(2-бром-2циклогексилэтил)-*N*'-((трифторметил)сульфонил)ацетимидамида **14** (3,00 г, 59 %) и *N*-(1циклогексил-2-((трифторметил)сульфонамидо)этил)ацетамида **15** (1,23 г, 29%).

(Z)-N-(2-Бром-2-циклогексилэтил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид, 14



Белые кристаллы. 3,00 г, 59 %. Т. пл. 112 °С.

¹Н ЯМР (400 МГц, CD₃CN): δ = 7.87 (ушир. с, NH, 1H), 4.16 (д.тр, CH^AH, J = 8.6, 5.1 Гц, 1H), 3.84 (д.тр, CHH^B, J = 14.3, 5.1 Гц, 1H), 3.63 (ддд, CH, J = 14.3, 8.6, 5.1 Гц, 1H), 2.41 (с, CH₃, 3H) 1.87–1.56 (м, 6H), 1.39–1.07 (м, 5H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CD₃CN): δ = 170.65 (C=N), 120.7 (кв, *J* = 320.1 Гц, CF₃), 60.7 (CHBr), 47.8 (CH₂N), 42.5 (CH), 31.5, 29.6, 26.8, 26.60, 26.4, 21.8 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CD₃CN): δ = -79.1.

ИК (КВг, v⁻, см⁻¹): 3331, 2929, 2856, 2362, 1558, 1446, 1323, 1199, 1136, 1044.

HRMS (ESI): m/z вычислено для [*M*+H]⁺ C₁₁H₁₉BrF₃N₂O₂S⁺: 379.0303; найдено: 379.0302.

N-(1-Циклогексил-2-((трифторметил)сульфонамидо)этил)ацетамид, 15



Белые кристаллы. 1,23 г, 29%. Т. пл. 117 °С.

¹Н ЯМР (400 МГц, CD₃CN): δ = 7.32 (c, NHSO₂CF₃, 1H), 6.51 (д, NHC(O)CH₃, *J* = 7.7 Гц, 1H), 3.80-3.69 (м, *CH*NH, 1H), 3.40 (дд, CH^{*A*}H, *J* = 12.9, 3.9 Гц, 1H), 3.19 (дд, CHH^{*B*}, *J* = 12.9, 8.3 Гц, 1H), 1.91 (c, CH₃, 3H), 1.78–1.57 (м, 5H), 1.34–0.90 (м, 6H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CD₃CN): δ = 172.0 (C=O), 120.2 (кв, *J* = 319.8 Гц, CF₃), 54.8 (CHNHSO₂CF₃), 46.7 (CH₂NH), 39.7 (CH), 30.3, 29.2, 26.8, 26.7, 26.6, 23.0 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CD₃CN): δ = -78.7.

ИК (КВг, v[~], см⁻¹): 3305, 3106, 2937, 2857, 2362, 1631, 1564, 1378, 1232, 1185, 1153.

Элементный анализ (%) для C₁₁H₁₉F₃N₂O₃S: вычислено: C, 41.77; H, 6.05; N, 8.86; F, 18.02; S, 10.13; найдено: C, 41.70; H, 6.01; N, 8.79; F, 17.79; S, 10.04.

Трифламидирование стирола в окислительной системе диацетооксииодбензола с дальнейшим добавлением молекулярного иода в ацетонитриле

В трёхгорловую колбу поместили трифламид, диацетооксииодбензол, стирол, и 20 мл ацетонитрила. Перемешивали на магнитной мешалке в течение 24 часов. Добавили молекулярный иод (эквимольно) и ещё одну порцию стирола (0,39 мл) и перемешивали ещё 24 часа без нагревания. Отогнали ацетонитрил на роторном испарителе. Растворили остаток в диэтиловом эфире, добавили насыщенный раствор тиосульфата натрия для оттитровывания иода, поместили в делительную воронку, встряхивали, затем разделили смесь. Сушили эфирный слой от остатков воды над CaCl₂. Далее отогнали эфир на роторном испарителе. Далее хроматографировали на крупнозернистом силикагеле (r=0,06-0,2 мм). Элюент - гексан, эфир:гексан - 1:1, эфир:гексан - 1:2, эфир. При элюировании

эфиром выделился продукт из колонки с выделением вышеописанного *N*-(1-фенил-2-((трифторметил)сульфонамидо)этил)ацетамида **3** (0,87 г, 83%).

Трифламидирование стирола в окислительной системе ди(трифторацетоокси)иодбензола с дальнейшим добавлением молекулярного иода в ацетонитриле

В трёхгорловую колбу поместили трифламид, ди(трифторацетоокси)иодбензол, стирол, и 20 мл ацетонитрила. Перемешивали на магнитной мешалке в течение 24 часов. Добавили молекулярный иод (эквимольно) и ещё одну порцию стирола (0,39 мл) и перемешивали ещё 24 часа без нагревания. Отогнали ацетонитрил на роторном испарителе. Растворили остаток в диэтиловом эфире, добавили насыщенный раствор тиосульфата натрия для оттитровывания иода, поместили в делительную воронку, встряхивали, затем разделили смесь. Сушили эфирный слой от остатков воды над CaCl₂. Далее отогнали эфир на роторном испарителе. Далее хроматографировали на крупнозернистом силикагеле (r=0,06-0,2 мм). Элюент - гексан, эфир:гексан - 1:1, эфир:гексан 1:2, эфир. При элюировании чистым эфиром выделился продукт из колонки выделением вышеописанного N-(1-фенил-2-((трифторметил)сульфонамидо)этил)ацетамида **3** (0,77 г, 74%).

Реакция стирола с трифламидом с NBS в ТГФ

К раствору трифламида (2 г, 13,4 ммоль) в ТГФ (60 мл) добавили стирол (1,55 мл, 13,4 ммоль) и NBS (2,39 г, 13,4 ммоль). Раствор перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре в воздушной атмосфере. После отгонки ТГФ на роторном испарителе удаляли сукцинимид методом переосаждения в диэтиловом эфире. После – отогнали эфир и сделали разделение на хроматографической колонке с силикагелем (гексан, гексан : диэтиловый эфир = 1:1, диэтиловый эфир) с выделением *N*-(4-(2-бром-2-фенилэтокси)бутил)-1,1,1-трифторметилсульфонамида **16** (4,82 г, 89%).

N-(4-(2-Бром-2-фенилэтокси)бутил)-1,1,1-трифторметилсульфонамид, 16



Бесцветное масло. 4,82 г, 89%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 7.45–7.28 (м, Ph, 5H), 5.88 (тр, NH, *J* = 5.9 Гц, 1H), 4.49 (дд, OCH), *J* = 8.7, 3.9 Гц, 1H), 3.57 (дд, CH^AHBr, *J* = 10.6, 9.1 Гц, 1H), 3.51–3.44 (м, CH₂(O), 2H), 3.44–3.34 (м, CH₂NH+ CH^BHBr, 3H), 1.84-1.65 (м, CH₂, 4H). ¹³C (ЯМР, CDCl₃): δ = 138.9 (Si), 128.9 (C_{*M*}), 128.8 (C_{*p*}), 126.7 (C_{*o*}), 119.8 (кв, *J* = 321.2 Гц, CF₃), 82.5 (CH(O)), 69.1 ((O)CH₂), 44.2 (CH₂N), 36.2 (CH₂Br), 27.5 (CH₂), 26.5 (CH₂).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ = -78.4.

ИК (плёнка, v[~], см⁻¹): 3315, 3032, 2949, 2874, 1956, 1890, 1431, 1372, 1229, 1193, 1148, 1104, 1073, 1033.

Элементный анализ (%) для C₁₃H₁₇BrF₃NO₃S: вычислено: C, 38.63; H, 4.24; N, 3.47; Br, 19.77; F, 14.10; S, 7.93; найдено C, 38.58; H, 4.20; N, 3.45; Br, 19.17; F, 13.94; S, 7.31.

Реакция стильбена с трифламидом с NBS в ТГФ

К раствору трифламида (2 г, 13, ммоль) в ТГФ (60 мл) добавили стильбен (2,42 г, 13,4 ммоль) и NBS (2,39 г, 13,4 ммоль). Раствор перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре в воздушной атмосфере. После отгонки ТГФ на роторном испарителе удаляли сукцинимид методом переосаждения в диэтиловом эфире. После – отогнали эфир и сделали разделение на хроматографической колонке с силикагелем (гексан, гексан : диэтиловый эфир = 1:1, диэтиловый эфир) с выделением *N*-(4-(2-(2-бром-1-циклогексил-2-фенилэтокси)бутил)-1,1,1-трифторметилсульфонамида **17** (4,05 г, 63%) и 0,95 г (34%) *N*,*N'*-(((оксибис(1,2-дифенилэтан-2,1-диил))бис(окси))бис(бутан-4,1-диил))бис(трифламид) **19**.

N-(4-(2-(2-Бром-1-циклогексил-2-фенилэтокси)бутил)-1,1,1трифторметилсульфонамид, 17



Коричневая жидкость. 4,05 г, 63%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CD₃CN) δ: 7.55 – 7.44 (м, NH, 1H), 7.44 – 7.23 (м, 2C₆H₅, 10H), 5.20 (д, CH₂, *J* = 7.6 Гц, 1H), 4.86 (дд, CH₂, *J* = 7.7, 1.8 Гц, 1H), 3.26 (тр.д.д, CH₂, *J* = 11.1, 8.3, 4.5 Гц, 2H), 3.09 (кв, CH₂, 2H), 1.42 (м, 2CH₂, *J* = 3.0 Гц, 4H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CD₃CN) δ: 139.45 (C₆H₅, 2C), 128.70 (C₆H₅, 2C), 128.18 (C₆H₅, 2C), 128.12 (C₆H₅, 2C), 128.06 (C₆H₅, 2C), 127.81 (C₆H₅, 2C), 84.83 (CH-O), 68.64 (CH₂-O), 56.81 (CH-Br), 43.61 (CH₂-NH), 26.50 (CH₂), 25.94 (CH₂).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CD₃CN) -78.3.

ИК (плёнка, *v*[~], см⁻¹): 3321, 3063, 3031, 2940, 2871, 1954, 1684, 1655, 1598, 1492, 1449, 1373, 1229, 1193, 1096.

Элементный анализ (%) для: C₁₉H₂₁BrF₃NO₃S: вычислено: C, 47.51; H, 4.41; Br, 16.63; F, 11.87; N, 2.92; O, 9.99; S, 6.67, найдено: C, 47.10; H, 4.24; Br, 16.14; F, 11.99; N, 2.95; S, 6.86

N,N'-(((Оксибис(1,2дифенилэтан-2,1-диил))бис(окси)бис(бутан-4,1-

диил))бистрифламид), 19



Масло. 0,95 г, 34%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 7.52–7.44 (м, Ph, 4H), 7.40-7.30 (м, Ph, 16H), 7.21 (ушир. с, NH, 1H), 6.51 (ушир. с, NH, 1H), 5.21 (дд, OCH, *J* = 7.5, 3.7 Гц, 2H), 4.87 (дд, OCH, *J* = 7.6, 2.1 Гц, 2H), 3.35-3.21 (м, CH₂(O)+CH₂N, 6H), 3.11 (дд, *J* = 11.6, 6.0 Гц, CH₂N, 2H), 1.74–1.62 (м, CH₂, 2H), 1.56–1.48 (м, CH₂, 2H), 1.47–1.40 (м, CH₂, 4H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 140.5 (C_{*i*}), 140.4 (C_{*i*}), 140.3 (C_{*i*}), 140.2 (C_{*i*}), 129.6 (C_{*m*}), 129.6 (C_{*m*}), 129.1, 129.1, 129.0, 128.8, 120.8 (KB, *J* = 321.3 Γц, CF₃), 85.8 (OCH), 85.7 (OCH), 69.6 (OCH₂), 69.3 (OCH₂), 57.8 (CH₂N), 44.6 (CH₂N), 34.9 (CH₂), 30.2 (CH₂), 28.7 (CH₂), 27.1 (CH₂), 26.9 (CH₂).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CD₃CN): δ = -78.4.

ИК (плёнка, v[~], см⁻¹): 3321, 3063, 3031, 2940, 2871, 1954, 1684, 1655, 1598, 1492, 1449, 1373, 1229, 1193, 1096.

Элементный анализ (%) для C₃₈H₄₂F₆N₂O₇S₂: вычислено: C, 55.87; H, 5.18; N, 3.43; F, 13.95; S, 7.85; найдено: C, 55.85; H, 5.16; N, 3.39; F, 13.28; S, 7.64.

Реакция винилциклогексана с трифламидом с NBS в ТГФ

К раствору трифламида (2 г, 14,3 ммоль) в ТГФ (60 мл) добавили винилциклогексан (1,84 мл, 14,3 ммоль) и NBS (2,39 г, 14,3 ммоль). Раствор перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре в воздушной атмосфере. После отгонки ТГФ на роторном испарителе удаляли сукцинимид методом переосаждения в диэтиловом эфире. После – отогнали эфир и сделали разделение на хроматографической колонке с силикагелем (гексан, гексан : диэтиловый эфир = 1:1, диэтиловый эфир) с выделением *N*-(4-(2-бром-2-циклогексилэтокси)бутил)-1,1,1-трифторметилсульфонамида **18**.

N-(4-(2-Бром-2-циклогексилэтокси)бутил)-1,1,1-трифторметилсульфонамид, 18



Бесцветное масло. 4,22 г, 77%

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 5.87 (ушир. тр, NH, *J* = 5.25 Гц, 1H), 4.5 (д.тр, CHBr, *J* = 6.88, 5.31 Гц, 1H), 3.77 (дд, CH⁴HOCH₂, *J* = 10.69, 5.31 Гц, 1H), 3.71 (дд, CHH^BOCH₂, *J* = 10.69, 6.88 Гц, 1H), 3.58-3.50 (м, CH₂OCH₂, 2H), 3.36 (дд, м, CH₂NH, NH, *J* = 11.06, 5.25 Гц, 2H), 1.81-1.64 (м, 10H), 1.32-1.14 (м, 5H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 119.8 (кв, *J* = 321.2 Гц, CF₃), 73.4 (CH₂O), 70.9 (OCH₂), 60.3 (CHBr), 44.0 (CH₂N), 41.1 (CH), 30.9, 29.1, 27.8, 26.5, 26.1, 26.0, 25.8.

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃) -76.6.

ИК (плёнка, v[~], см⁻¹): 3310, 3149, 2929, 2857, 1440, 1373, 1228, 1192, 1147, 1073, 991, 609.

Элементный анализ (%) для C₁₃H₂₃BrF₃NO₃S: вычислено: C, 38.06; H, 5.65; N, 3.41; найдено: C, 38.15; H, 5.70; N, 3.52.

ТРИФЛАМИДИРОВАНИЕ ДИЕНОВ

Реакция трифламида с диенами в присутствии NBS

К 2 г трифламида (13,4 ммоль) добавляли 13,4 ммоль диена, и 2,39 г NBS (13,4 ммоль), затем добавили 50 мл ацетонитрила. Время синтеза – 24 часа.

Отгоняли ацетонитрил, затем переосаждали сукцинимид диэтиловым эфиром, отфильтровывали сукцинимид, отгоняли эфир. Далее делили смесь на колонке. Элюенты – гексан, эфир:гексан – 1:1, эфир. При элюировании смесью эфир:гексан – 1:1 в некоторых случаях выделялись дибромзамещённые диены (замещённые только по одной двойной связи), при элюировании эфиром – амидины.

N-(4-Бром-3-метилбут-2-ен-1-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид, 33



Белые кристаллы. 3.35 г, 74%. Т. пл. 87 °С.

¹H ЯМР (400 МΓц, CDCl₃): δ = 7.10 (c, NH, 1H), 5.58 (тр, *J* = 7.1 Гц, CH=, 1H), 4.0 (тр, CH₂N, *J* = 6.8 Γц, 2H), 3.91 (c, CH₂, 2H), 2.44 (c, CH₃, 3H), 1.84 (c, CH₃, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 168.8 (C=N), 137.9 (*C*=CH), 122.5 (C=*C*H), 121.1 (кв, CF₃, *J* = 320.0 Гц), 40.8 (CH₂N), 39.1 (CH₂Br), 21.8 (CH₃), 15.0 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ = -79.06.

ИК (КВг, v[~], см⁻¹): 3331, 3229, 3089, 2925, 2416, 1723, 1658, 1590, 1550, 1438, 1324, 1214, 1196, 1139, 1052, 773.

Элементный анализ (%) для C₈H₁₂BrF₃N₂O₂S: вычислено: C, 28.50; H, 3.59; Br, 23.70; F, 16.90; N, 8.31; S, 9.51; найдено: C, 28.85, H, 3.71, Br, 22.99, F, 16.79, N, 8.18, S, 9.34.

1,4-Дибромо-2-метилбут-2-ен, 34



Масло. 0.34 г, 11%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 5.89 (тр, *J* = 8.4 Гц, CH=, 1H), 4.05–3.86 (м, 2CH₂, 4H), 1.86 (с, CH₃, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 138.2 (*C*=CH), 125.7 (C=*C*H), 39.2 (CH₂Br), 27.6 (CH₂Br), 14.6 (CH₃).

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3309, 2975, 2856, 1653, 1437, 1383, 1202, 1145, 999, 900, 777, 623.

Элементный анализ (%) для C₅H₈Br₂: вычислено: C, 26.35; H, 3.54; Br, 70.11; найдено: C, 26.17, H 3.61, Br, 69.98

N-(2-Бромоокт-7-ен-1-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид, 35



Масло. 3.70 г, 78%.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 6.87 (c, NH, 1H), 5.86–5.8 (м, =CH, 1H), 5.07–4.89 (м, =CH₂, 2H), 4.22–4.07 (м, CH, 1H), 4.00–3.87 (м, CH^AH, 1H), 3.66–3.50 (м, CHH^B, 1H), 2.51 (c, CH₃, 3H), 2.08–2.05 (м, CH₂, 2H), 1.86–1.77 (м, CH₂, 2H), 1.50–1.36 (м, CH₂, 4H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 169.1 (C=N), 138.3 (=CH), 121.06 (кв, CF₃, J = 320.0 Гц), 114.8 (=CH₂), 53.4 (CHBr), 49.2 (CH₂), 36.2 (CH₂), 33.3 (CH₂), 28.0 (CH₂), 26.7 (CH₂), 22.1 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ= -79.05.

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3233, 3078, 2933, 2862, 2465, 1640, 1590, 1566, 1434, 1376, 1323, 1195, 1146, 1084, 1048, 914, 774, 664, 603.

Элементный анализ (%) для C₁₁H₁₈BrF₃N₂O₂S: вычислено: C, 34.84; H, 4.78; Br, 21.07; F, 15.03; N, 7.39; S, 8.45; найдено: C, 35.01; H, 4.86; Br, 20.81; F, 14.88; N, 7.57; S, 8.54.

7,8-Дибромоокт-1-ен, 36



Жидкость. 0.49 г, 15%.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ= 5.94–5.71 (м, =CH, 1H), 5.16–4.92 (м, =CH₂, 2H), 4.27– 4.12 (м, CHBr, 1H), 4.02–3.81 (м, CH₂Br, 1H), 3.71–3.59 (м, CH₂Br, 1H), 2.33–2.00 (м, 3H), 1.93–1.74 (м, 1H), 1.66–1.32 (м, 4H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 138.5 (=CH), 114.7 (=CH₂), 52.9 (CHBr), 36.3 (CH₂Br), 35.9 (CH₂), 33.5 (CH₂), 28.1 (CH₂), 26.2 (CH₂).

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3357, 3305, 3078, 2933, 2861, 1829, 1717, 1641, 1431, 1376, 1232, 1197, 1146, 914, 845, 736.

Элементный анализ (%) для C₈H₁₄Br₂: вычислено: C, 35.59; H, 5.23; Br, 59.19; найдено: C, 35.79, H, 5.36, Br, 58.77.

N-(2-Бромгекс-5-енил)-N'-(трифторметилсульфонил)ацетамидин, 37



Масло. 3.52 г, 75%

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ= 7.02 (ушир. тр, 1Н, NН), 5.84-5.67 (м, 1Н, =CH), 5.14-5.00 (м, 2H, =CH₂), 4.16 (ддд, CHBr, *J* = 15.2, 6.9, 3.7 Гц, 1Н), 3.91 (ддд, CHH^B, *J* = 14.4, 5.9, 3.7 Гц, 1Н), 3.60 (ддд, CH^AH, *J* = 14.4, 8.5, 5.9 Гц, 1Н), 2.52 (с, 3Н, CH₃), 2.37-2.17 (м, CH₂, 2H), 1.95-1.85 (м, CH₂, 2H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CD₃CN): δ= 169.3 (C=N), 136.0 (=CH), 119.4 (кв, *J* = 319.3 Гц, CF₃), 116.4 (=CH₂), 52.5 (CHBr), 49.1 (CH₂N), 35.3 (CH₂), 31.2 (CH₂), 22.0 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CD₃CN): δ= -79.0.

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3331, 2930, 1583, 1559, 1434, 1324, 1214, 1195, 1140, 1046.

HRMS (ESI): m/z вычислено для [M+H]⁺ C₉H₁₅BrF₃N₂O₂S⁺: 350,9990; найдено: 351,0005.

N-(2-((Трифторметил)сульфонамидо)циклопент-3-ен-1-ил)-*N*'-((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид, 38



Масло. 3.61 г, 67%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 9.25 (ушир. с, N*H*C(Me)=NTf, 1H), 7.00 (с, NHTf, 1H), 6.23 (ушир. д, ${}^{3}J_{4-3} = 5.9$ Гц, =CH-4, 1H), 5.88 (ушир. д, ${}^{3}J_{3-4} = 5.9$ Гц, =CH-3, 1H), 5.71 (д, ${}^{3}J_{1-2} = 8.2$ Гц, CH-2, 1H), 5.18 – 5.25 (м, CH-1, 1H), 2.98 – 3.02 (м, CH₂, 2H), 2.73 (с, CH₃, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 167.38 (C=N), 137.56 (C-4), 125.59 (C-3), 118.76, 119.39 (CF₃, ${}^{1}J_{C-F} = 322.6, 320.1 \Gamma_{II}$), 74.77 (C-2), 60.72 (C-1), 38.22 (C-5), 14.74 (CH₃).

¹⁵N ЯМР (40.5 МГц, CDCl₃): δ= -204.8 (NHC(Me)=NTf), -296.9 м.д. (NHTf).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ= -79.0 (NHTf), -74.1 (NHC(Me)=NTf).

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3192, 2922, 2364, 1776, 1709, 1661, 1549, 1471, 1428, 1383, 1324, 1225, 1179, 1145, 1085, 1047, 1006, 753, 614.

Элементный анализ (%) для C₉H₁₁F₆N₃O₄S₂: вычислено: C, 26.80; H, 2.75; N, 10.42; найдено: C, 26.87, H, 2.84, N, 10.14.

N-(2-Бромциклогекс-3-ен-1-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид, 39

Белые кристаллы. 3.23 г., 69%. Т. пл. 114 °С.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ= 6.50 (c, NH, 1H), 6.07–5.93 (м, =CH, 1H), 5.59–5.50 (м, =CH, 1H), 4.87–4.72 (м, CHBr, 1H), 4.29–4.13 (м, CHN, 1H), 2.50 (c, CH₃, 3H), 2.28–2.06 (м, 2CH₂, 4H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 168.8 (C=N), 131.8 (=CH), 122.5 (=CH), 118.9 (kb, CF₃, J = 320.0 Γц), 55.7 (CHN), 48.6 (CHBr), 30.0 (CH₂), 24.1 (CH₂), 21.8 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ= -79.43.

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3316, 3120, 3038, 2926, 2852, 1713, 1549, 1439, 1354, 1323, 1214, 1192, 1137, 1049, 780, 648.

HRMS (ESI): m/z вычислено для C₉H₁₃BrF₃N₂O₂S⁺: 348,98332 [M+H]⁺; найдено: 348,98334.

3,4-Дибромоциклогекс-1-ен, 40



Белые кристаллы. 0.29 г., 9%. Т. пл. 95 °С.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ= 5.99 (д, *J* = 3.1 Гц, 2=CH₂, 2H), 5.01–4.83 (м, 2CHBr, 2H), 2.55–2.42 (м, CH₂, 2H), 2.19 (д.т.д, *J* = 19.1, 10.3, 6.7 Гц, CH₂, 2H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 130.4 (2=CH, 2C), 45.9 (2CHBr, 2C), 27.8 (2CH₂, 2C). ИК (микрослой, *v*[~], см⁻¹): 3305, 3039, 2961, 2913, 2845, 1429, 1375, 1200, 1145, 1080, 994, 930, 887, 797, 732, 614, 558.

Элементный анализ (%) для C₆H₈Br₂: вычислено: C, 30.04; H, 3.36; Br, 66.60; найдено: C, 30.66; H, 3.43; Br, 65.79.

N-(2-Бромоциклоокта-3-ен-1-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид,



Масло. 3.54 г., 70%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ= 6.63 (д, *J* = 3.9 Гц, NH, 1H), 5.94 (тр, *J* = 9.3 Гц, CH=, 1H), 5.25 (тр, *J* = 9.3 Гц, CH=, 1H), 4.90–4.75 (м, CH, 2H), 2.45 (с, CH₃, 3H), 1.74–1.13 (м, 8H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 167.2 (C=N), 134.5 (=CH), 127.5 (=CH), 118.2 (kb, CF₃, J = 320.0 Γц), 50.9 (CHN), 47.0 (CHBr), 40.4 (CH₂), 34.7 (CH₂), 25.9 (CH₂), 22.0 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ= -79.23.

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3321, 3123, 3032, 2934, 2861, 2257, 2107. 1926, 1711, 1651, 1558, 1446, 1322, 1216, 1194, 1138, 1041, 973, 913, 780.

Элементный анализ (%) для C₁₁H₁₆BrF₃N₂O₂S: вычислено: C, 35.02; H, 4.28; Br, 21.18; F, 15.11; N, 7.43; S, 8.50; найдено: C, 35.26; H, 4.27; Br, 21.49; F, 15.24; N, 7.56; S, 8.69

N-(6-Бромциклогекс-3-ен-1-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид, 42



Белые кристаллы. 3.95 г. 85%. Т. пл. 140°С.

¹Н ЯМР (400 МГц, CD₃CN): δ= 7.78 (c, 1H, NH), 5.74-5.65 (м, 1H, CH), 5.64-5.55 (м, 1H, CH), 5.41-5.27 (м, 2H), 2.92-2.79 (м, 1H), 2.71-2.53 (м, 2H), 2.41 (c, 3H, CH₃), 2.22-2.09 (м, 1H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CD₃CN) δ= 170.2 (C=N), 125.5 (C=C), 125.4 (C=C), 120.6 (кв, *J* = 319.8 Гц, CF₃), 54.3 (CHNH), 48.8 (CHBr), 35.4 (CH₂), 30.2 (CH₂), 21.8 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CD₃CN): δ= -79.5.

ИК (КВг, v, см⁻¹): 3431, 3290, 3189, 3141, 3038, 2944, 1614, 1544, 1437, 1367, 1323, 1215, 1182, 1137, 1054.

Элементный анализ (%) для C₉H₁₂BrF₃N₂O₂S: вычислено: C, 30.96; H, 3.46; N, 8.02; Br, 22.88; найдено: C, 30.81; H, 3.34; Br, 23.03; N, 7.93; S, 9.30.

N-(2,5,6-Трибромциклооктил)-N'-(трифторметилсульфонил)ацетимидамид, 43



Масло. 2.4 г, 33%.

¹Н ЯМР (400 MHz, CDCl₃): δ= 7.10 (ушир. д, *J* = 6.7 Гц, 1H, NH), 4.27-4.19 (м, 1H, CHBr), 4.08-3.98 (м, 1H, CHN), 2.86-2.03 (м, 10H), 2.43 (с, 3H, CH3).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 168.4 (C=N), 119.5 (кв, *J* = 319.7 Гц, CF₃), 61.6, 54.5 (CH₂N), 48.9, 47.2, 35.8, 32.6, 29.1, 29.0, 21.9.

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ= 77.2.

ИК (микрослой, v⁻, см⁻¹): 3325, 3959, 1578, 1552, 1441, 1320, 1209, 1195, 1138, 1046.

HRMS (ESI): m/z вычислено для [(M+H)-2Br]⁺ C₁₁H₁₇BrF₃N₂O₂S⁺: 377.0146; найдено: 377.0163.

N-(6-Бром-3а,4,5,6,7,7а-гексагидро-1H-4,7-метаноинден-5-ил)-*N*'-

((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид, 45



Масло. 4.52 г., 84%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ= 6.79 (ушир. с, NH, 1H), 5.81-5.90 (м, BrCH₂C*H*=, 1H), 5.74-5.79 (м, H-3, 1H), 5.47-5.51 (м, H-2, 1H), 4.05-4.14 (м, H-5,6, 2H), 2.56-2.76 (м, H-3a,1, 2H), 2.43 (с, CH₃, 3H), 2.24-2.45 (м, H-4, H-7, H-7a, 3H), 1.90-2.12 (м, CH₂-8, CH-1, 3H).

(Главный региоизомер) ¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 166.8 (C=N), 133.40 (C-3), 130.70 (C-2), 119.57 (кв, CF₃, J = 321.6 Гц), 55.51 (C-5), 54.25 (C-6), 54.0 (C-4), 52.6 (C-3a), 47.2 (C-7), 41.32 (C-7a), 38.8 (C-1), 36.46 (C-8), 22.43 (CH₃).

(Побочный региоизомер) ¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 166.8 (C=N), 133.9 (C-3), 130.0 (C-2), 55.84 (C-5), 54.32 (C-6), 53.09 (C-4), 51.39 (C-3a), 49.83 (C-7), 41.04 (C-7a), 39.12 (C-1), 36.5 (C-8), 22.43 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl3): δ= -79.25.

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): (3341, 3119, 3053, 2943, 2851, 2259, 2082, 1923, 1704, 1571, 1444, 1323, 1217, 1195, 1135, 1047, 912, 780).

HRMS (ESI): m/z вычислено для $C_{13}H_{16}BrF_3N_2O_2S^+$: 401,0146 [M+H]⁺; найдено: 401,0148.

имидамид, 46



Масло. 3.69 г, 73%.

(Основной диастереомер): ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 6.59 (c, NH, 1H), 5.90–5.81 (м, м, BrCH₂CH=, 1H), 5.72–5.57 (м, NCHCH=, CH₂=CH, 2H), 5.14, 5.13 (д, =CH₂, $J^{\mu\mu c}$ = 8.4 Гц, J^{mp} = 17.4 Гц, 1H), 4.44 (кв, CHN, ³J (4-3)~³J (4-5) = 7.9 Гц, 1H), 3.91 (д, CH₂Br, ³J = 7.4 Гц, 2H), 2.45 (м, CH₃CH, 1H), 2.45 (с, CH₃C=, 3H), 1.03 (д, ³J = 6.5 Гц, CH₃CH, 3H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 168.2 (C=N), 138.5 (CH₂=*C*H), 130.7 (BrCH₂*C*H=), 130.6 (NCH*C*H=), 118.0 (CF₃, кв, *J* = 320 Гц), 117.4 (CH₂=), 58.0 (H*C*N), 41.6 (CH₃*C*H), 31.2 (CH₂Br), 22.3 (CH₃C=), 16.4 (*C*H₃CH).

(Побочный диастереомер): ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 6.59 (c, NH, 1H), 5.90–5.81 (м, м, BrCH₂CH=, 1H), 5.72–5.57 (м, NCHCH=, CH₂=CH, 2H), 5.14, 5.13 (д, =CH₂, $J^{\mu\mu c}$ = 8.4 Гц, J^{mp} = 17.4 Гц, 1H), 4.51 (кв, CHN, ³J (4-3)~³J (4-5) = 7.9 Гц, 1H), 3.94 (д, CH₂Br, ³J = 7.4 Гц, 2H), 2.45 (м, CH₃CH, 1H), 2.47 (c, CH₃C=, 3H), 1.05 (д, ³J = 6.5 Гц, CH₃CH, 3H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 167.9 (C=N), 138.1 (CH₂=*C*H), 131.1 (BrCH₂*C*H=), 129.3 (NCH*C*H=), 118.1 (CF₃, кв, *J* = 320 Гц), 118.0 (CH₂=), 57.6 (H*C*-N), 41.7 (CH₃*C*H), 31.10 (CH₂Br), 22.4 (CH₃C=), 16.53 (*C*H₃CH).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ= -79.59.

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3370, 2924, 2855, 2373, 1670, 1457, 1377, 1191, 1091, 966, 913.

Элементный анализ (%) для: C₁₁H₁₆BrF₃N₂O₂S: вычислено: C, 35.02; H, 4.28; Br, 21.18; F, 15.11; N, 7.43; S, 8.50; найдено: C, 34.81; H, 4.25; Br, 20.56; F, 15.02; N, 7.49; S, 8.36.

N-(12-Бромциклододека-4,8-диен-1-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетимид-



Белые кристаллы. Т. пл. 152 °С. 4.69 г., 81%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ= 6.06 (д, *J* = 6.6 Гц, NH, 1H), 5.39 – 5.16 (м, 4CH=, 4H), 4.64 (тр, *J* = 8.8 Гц, CHN, 1H), 4.32 (тр, *J* = 10.5 Гц, CHBr, 1H), 2.54 (с, CH₃, 3H), 2.28–1.50 (м, 6CH₂, 12H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 168.7 (C=N), 132.6 (CH=), 132.3 (CH=), 131.6 (CH=), 130.7 (CH=), 118.0 (кв, CF₃, *J* = 320 Гц), 61.5 (CHN), 52.3 (CHBr), 36.8 (CH₂), 31.6 (CH₂), 31.4 (CH₂), 30.8 (CH₂), 30.5 (CH₂), 27.2 (CH₂), 22.4 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ= -78.50.

ИК (КВг, v, см⁻¹): 3309, 2931, 1584, 1538, 1437, 1328, 1215, 1191, 1137, 1053, 970, 781, 742, 652, 611.

Элементный анализ (%) для C₁₅H₂₂BrF₃N₂O₂S: вычислено: C, 41.77; H, 5.14; Br, 18.53; F, 13.21; N, 6.50; S, 7.43; найдено: C, 42.01; H, 5.20; Br, 18.21; F, 13.20; N, 6.44; S, 7.39.

Реакция трифламида 1 с циклогекса-1,4-диеном в присутствии PhI(OAc)₂ + I₂

К раствору 13,4 ммоль трифламида **1** в 60 мл МеСN добавляют 4,28 г (13 ммоль) PhI(OAc)₂ и смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Затем добавляют 1,92 мл (13 ммоль) циклогекса-1,4-диена и 1,69 г (6,6 ммоль) I₂, смесь выдерживают 24 ч при комнатной температуре, растворитель удаляют, остаток отделяют колоночной хроматографией, элюируя последовательно гексаном, гексан-эфиром 1:1, эфиром.

N-(6-Иодоциклогекс-3-ен-1-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид, 44



Белые кристаллы. 3.61 г., 68%. Т. пл. 149 °С.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ= 6.55 (c, NH, 1H), 5.73 (д, *J* = 9.3 Гц, CH=, 1H), 5.54 (д, *J* = 9.3 Гц, CH=, 1H), 4.50–4.26 (м, CH, 2H), 3.04–2.72 (м, 3H), 2.51 (c, CH₃, 3H), 2.22–2.10 (м, 1H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 168.3 (C=N), 125.7 (CH=), 123.5 (CH=), 118.4 (кв, *J* = 320 Гц, CF₃), 54.0 (CHN), 36.5 (CH₂), 29.9 (CH₂), 24.4 (CHI), 22.2 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ= -78.49.

ИК (микрослой, v, см⁻¹): 3305, 3157, 2926, 1593, 1543, 1440, 1329, 1210, 1186, 1133, 1055, 940, 777, 671, 614.

Элементный анализ (%) для C₉H₁₂F₃IN₂O₂S: вычислено: C, 27.29; H, 3.05; F, 14.39; I, 32.03; N, 7.07; S, 8.09; найдено: C, 27.20; H, 2.99; F, 14.13; I, 32.01; N, 7.14; S, 8.15.

Реакция трифламида 1 с циклододека-1,5,9-триеном в системе t-BuOCl + NaI

К раствору 13,4 ммоль трифламида **1** и трехкратного молярного избытка NaI в 60 мл CH₃CN добавляют 13,4 ммоль циклододека-1,5,9-триена, смесь охлаждают до -15°C, трехкратный молярный избыток *t*-BuOCl добавляют по каплям в темноте в атмосфере аргона, реакционную смесь выдерживают 2 ч при -15°C, затем 22 ч при комнатной температуре. После завершения реакции растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 70 мл эфира и обрабатывали 90 мл насыщенного водного Na₂S₂O₃. Экстракт сушили CaCl₂, растворитель удаляли в вакууме, остаток (7,12 г) помещали в колонку с крупнозернистым силикагелем и элюировали последовательно гексаном, гексан-эфиром 1:1, эфиром.

2,9-Дииодо-13-((трифторметил)сульфонил)-13-азабицикло[8.2.1]тридек-5-ен, 48



Белые кристаллы. Т. пл. 175 °С. 6.42 г., 85%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ= 5.68–5.54 (м, 2CH=, 2H), 4.50–4.36 (м, 2CHN, 2H), 3.75 (дд, *J* = 11.3, 7.8 Гц, 2CHI, 1H), 2.65–1.99 (м, 6CH₂, 12H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 133.2 (C=N), 118.5 (кв, *J* = 320 Гц, CF₃), 68.8 (CHN), 40.7 (CH₂), 34.8 (CH₂), 33.5 (CHI), 27.5 (CH₂).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ= -71.96.

ИК (KBr, v[~], см⁻¹): 2926, 2858, 1630, 1445, 1393, 1225, 1188, 1142, 1.38, 1019, 969, 860, 816, 630, 576¹.

Элементный анализ (%) для C₁₃H₁₈F₃I₂NO₂S: вычислено: C, 27.73; H, 3.22; F, 10.12; I, 45.07; N, 2.49; S, 5.69; найдено: C, 27.98; H, 3.35; F, 9.89; I, 44.94; N, 2.53; S, 5.70.

СУЛЬФОНАМИДИРОВАНИЕ КАМФЕНА

Реакция камфена с трифламидом с NBS в ацетонитриле.

К раствору 2 г (13,4 ммоль) трифламида **1** в 50 мл МеСN добавляют 1.83 г (13,4 ммоль) камфена **49** и 2.63 г (14,8 ммоль) NBS. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем ацетонитрил удаляли на роторном испарителе, полученный остаток промывали 50 мл диэтилового эфира, после охлаждения сукцинимид отфильтровывали, далее эфир отгоняли. Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:4) с получением 0,4 г (14 %) продукта **55** и 4,18 г (77 %) продукта **52**.

N-(1-(Бромметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-

((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид, 52



Белые кристаллы. Т. пл 154 °С, 4.18 г, 77%.

¹H ЯМР (400 МГц, CD₃CN) δ= 7.34 (c, NH, 1H), 4.02 (д.тр, H-4, *J* = 8.1, 5.5 Гц, 1H), 3.76 (д, C*H*^BHBr, *J* = 10.9 Γц, 1H), 3.54 (д, CH*H*^ABr, *J* = 10.9 Γц, 1H), 2.44 (c, CH₃, 3H), 1.93 – 1.88 (м, 2H), 1.82 – 1.76 (м, 2H), 1.76 – 1.71 (м, 1H), 1.62 – 1.49 (м, 1H), 1.29 – 1.20 (тр, 1H,) 1.04 (c, H-9 (CH₃), 3H), 0.95 (c, H-10 (CH₃), 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CD₃CN) δ= 169.4 (C=N), 119.14 (кв, CF₃, *J* = 320 Гц), 59.8 (C-4), 53.3 (C-3), 49.9 (C-2), 47.4 (C-1), 39.2 (C-8, CH₂Br), 35.5 (C-7), 35.2 (C-5), 27.0 (C-6), 21.8 (*C*H₃C=N), 20.78, 20.74(C-9, C-10).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CD₃CN) δ= -80.2.

ИК (КВг, v, см⁻¹): 3433, 3354, 2959, 2935, 1634, 1574, 1542, 1439, 1328, 1220, 1191, 1146, 1060, 778, 651, 594.

Элементный анализ (%) для C₁₃H₂₀BrF₃N₂O₂S: вычислено: C, 38.53; H, 4.97; N, 6.91; S, 7.91; найдено: C, 38.45; H, 4.92; N, 6.90; S, 7.83

3-(Бромметилен)-2,2-диметилбицикло[2.2.1]гептан, 55



Бесцветная жидкость. 0.4 г, 14%.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ= 5.62 (c, H-8, 1H), 3.15 (д, *J* = 3.5 Гц, H-4, 1H), 2.08 – 2.02 (м, H-1, 1H), 1.79 – 1.65 (м, 3H), 1.49 – 1.40 (м, 1H), 1.33 – 1.28 (м, 1H), 1.27 – 1.24 (м, 1H), 1.08 (c, (CH₃), 3H), 1.06 (c, (CH₃), 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ = 160.9 (C-3), 94.1 (C-8), 49.1 (C-4), 45.1 (C-1), 44.3 (C-2), 36.8 (C-7), 28.9 (C-5), 27.0 (C-6), 25.8 (C-9), 23.5 (C-10).

ИК (КВг, v, см⁻¹): 3067, 2959, 2883, 1641, 1461, 1307, 1241, 950, 887, 770, 696.

HRMS (ESI): *m/z* вычислено для C₁₀H₁₆Br⁺: 215,04354 (M+H)⁺; найдено: 215.04340

Реакция камфена с тозиламидом с NBS в ацетонитриле

К 1.5 граммам тозиламида (8.8 ммоль), растворённого в 40 мл ацетонитрила, добавил эквимольно 1.19 г камфена, затем 1.72 г (1.1 эквивалента, 9.7 ммоль) NBS. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем ацетонитрил удаляли на роторном испарителе, полученный остаток промывали 50 мл диэтилового эфира, после охлаждения сукцинимид отфильтровывали, далее эфир отгоняли. Остаток был очищен на

колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:4) с получением 0,28 г (15 %) продукта **55** и 2,74 г (73 %) продукта **53**.

N-(1-(Бромометил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-тозилацетимидамид, 53



Белый порошок. Т. пл. 156°С. 2.74 г, 73%.

¹H ЯМР (400 МГц, CD₃CN) δ = 7.74 (д, *J* = 8.3 Гц, CH_{*o*-Ar}, 2H), 7.32 (д, *J* = 8.3 Γц, CH_{*m*-Ar}, 2H), 6.52 (c, NH, 1H), 4.03 (д.тр, *J* 8.1, 5.0 Гц, H-4, 1H), 3.71 (д, *J* = 10.7 Гц, H-8, CH*H*^BBr, 1H), 3.49 (д, *J* 10.7 Гц, H-8, C*H*^AHBr, 1H), 2.40 (c, CH₃C=N, 3H), 2.30 (c, CH₃, 3H), 1.90 – 1.82 (м, 2H), 1.80 – 1.74 (м, 2H), 1.56 – 1.48 (м, 1H), 1.29 – 1.24 (м, 1H), 1.24 – 1.19 (м, 1H), 1.01 (c, H-9, 3H), 0.93 (c, H-10, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CD₃CN) δ = 166.6 (C=N), 143.2 (C_{*p*}), 142.4 (C_{*i*}), 130.1 (C_m), 127.0 (C_o), 58.4 (C-4), 53.3 (C-3), 49.8 (C-2), 47.4 (C-1), 39.5 (CH₂Br), 35.5 (C-7), 35.4 (C-5), 27.0 (C-6), 21.4 (C₆H₄CH₃), 20.9 (CH₃C=N), 20.84 (C-9), 20.81 (C-10).

ИК (КВг, v, см⁻¹): 3352, 2955, 1538, 1281, 1145, 1088, 809, 764, 665, 604.

Элементный анализ (%) для C₁₉H₂₇BrN₂O₂S: вычислено: C, 53.39; H, 6.37; N, 6.55; S, 7.50 Br, 18.70; найдено: C, 53.44; H, 6.40; N, 6.48; S, 7.52 Br, 18.89.

Реакция камфена с 4-хлорбензолсульфонамида с NBS в ацетонитриле.

К 1.5 граммам 4-хлорбензолсульфонамида (7.8 ммоль), растворённого в 40 мл ацетонитрила, добавил эквимольно 1.06 г камфена, затем 1.53 г (1.1 эквивалента, 8.2 ммоль) NBS. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем ацетонитрил удаляли на роторном испарителе, полученный остаток промывали 50 мл диэтилового эфира, после охлаждения сукцинимид отфильтровывали, далее эфир отгоняли. Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:4). Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:4) с получением 0,32 г (19 %) продукта **55** и 2,45 г (70 %) продукта **54**.

(N-(1-(Бромметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-((4-хлорфенил)-

сульфонил)ацетимидамид, 54



Белый порошок. Т. пл. 162°С. 2.45 г, 70%.

¹H ЯМР (400 МГц, CD₃CN) (*Смесь диастереомеров*) δ= 7.84 (д, J = 8.7 Гц, CH_{*o-Ar*}, 2H), 7.83 (д, J 8.5 Гц, CH_{*o-Ar*}, 2H), 7.54 (д, J = 8.5 Гц, CH_{*m-Ar*}, 2H), 7.51 (д, J = 8.7 Гц, CH_{*m-Ar*}, 2H), 6.59 (c, NH,1H), 4.03 (д.тр, J = 8.2, 5.0 Гц, H-4, 1H), 3.70 (д, J = 10.7 Гц, H-8, CH H^B Br, 1H), 3.50 (д, J = 10.3 Гц, H^{*}-8, CH H^B Br^{*}, 1H), 3.49 (д, J = 10.7 Гц, H-8, C H^A HBr, 1H), 3.39 (д, J = 10.7 Гц, H-8^{*}, C H^A HBr^{*}, 1H), 2.32 (c, CH₃C=N, 3H), 2.10 (c, CH₃C=N^{*}, 3H), 1.89 – 1.82 (м, 3H), 1.81 – 1.67 (м, 5H), 1.06 (c, H-9^{*}, 3H), 1.01 (c, H-9, 3H), 0.94 (c, H-10^{*}, 3H), 0.93 (c, H-10, 3H).

¹³C ЯМР (400 МГц, CD₃CN) δ = 166.8 (C=N), 143.9 (C_{*p*}), 138.0 (C_{*i*}), 130.1 (C^{*}_m), 129.8 (C_m), 128.8 (C_o), 128.6 (C^{*}_o), 58.5 (C-4), 53.3 (C-3), 49.8 (C-2), 47.4 (C-1), 39.4 (C-8, CH₂Br) 35.49 (C-7), 35.47 (C-5), 27.04 (C-6), 20.9 (CH3C=N), 20.8, 20.7 (C-9, C-10), 20.6, 20.4 (C^{*}-9, C^{*}-10).

ИК (КВг, v[~], см⁻¹): 3374, 2954, 1534, 1293, 1274, 1146, 1086, 1011, 778, 635, 602.

Элементный анализ (%) для C₁₈H₂₄BrClN₂O₂S: вычислено: C, 48.28; H, 5.40; N, 6.26; S, 7.16; найдено: C, 48,77; H, 5.35; N, 6.12; S, 7.40.

Реакция камфена с нозиламидом в присутствии NBS в ацетонитриле

К 1 г нозиламида (5.0 ммоль), растворённого в 40 мл ацетонитрила, добавил эквимольно 0.67 г камфена, затем 0.97 г (1.1 эквивалента, 5.5 ммоль) NBS. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем ацетонитрил удаляли на роторном испарителе, полученный остаток промывали 50 мл диэтилового эфира, после охлаждения сукцинимид отфильтровывали, далее эфир отгоняли. Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:4). Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:4) с получением 0,12 г (11 %) продукта 55 и 1,25 г (60 %) продукта 59.

N-(1-(Бромметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-4-

нитробензенсульфонамид, 59



Белый порошок. Т. пл 171°С. 1.25 г, 60%

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ= 8.37 (д, J = 8.7 Гц, CH_{*m*-Ar}, 2H), 8.11 (д, J = 8.7 Гц, CH_{*o*-Ar}, 2H), 4.91 (д, J = 7.0 Гц, NH, 1H), 3.42 (д, J = 10.7, H-8, CH H^B Br, 1H), 3.33 (д, J = 10.7 Гц, H-8, CH^AHBr, 1H), 3.29 (д.тр, J = 7.9, 4.0 Гц, H-4, 1H), 1.96 – 1.85 (м, 2H), 1.80 – 1.63 (м, 3H), 1.49 – 1.34 (м, 1H), 1.21 – 1.10 (м, 1H), 1.03 (с, H-9, 3H), 0.89 (с, H-10, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ = 150.3 (C_{*p*}), 145.7 (C_{*i*}), 128.9 (C_{*o*}), 124.3 (C_m), 59.2 (C-4), 52.9 (C-3), 49.0 (C-2), 46.8 (C-1), 39.4 (C-8, CH₂Br), 34.5 (C-7), 33.6 (C-5), 26.3 (C-6), 20.69 (C-9), 20.66 (C-10).

Элементный анализ (%) для C₁₆H₂₁BrN₂O₄S: вычислено: C, 46.05; H, 5.07; N, 6.71; S, 7.68; Br, 19.15; найдено: C, 46.14; H, 5.09; N, 6.63; S, 7.73; Br, 19.45.

Реакция камфена с бензолсульфонамидом в присутствии NBS в ацетонитриле

К 1 г бензолсульфонамида (6.4 ммоль), растворённого в 40 мл ацетонитрила, добавил эквимольно 0.87 г камфена, затем 1.37 г (1.1 эквивалента, 7.0 ммоль) NBS. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем ацетонитрил удаляли на роторном испарителе, полученный остаток промывали 50 мл диэтилового эфира, после охлаждения сукцинимид отфильтровывали, далее эфир отгоняли. Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:4) с получением 0,37 г (22 %) продукта **55** и 1,77 г (61 %) продукта **60**.

N-(1-(Бромметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)фенилсульфонамид, 60



Белый порошок. Т. пл. 147°С. 1.77 г, 61%.

¹H ЯМР (δ CDCl₃) δ= 7.91 (д, J = 7.3 Γц, CH_{*o*-Ar}, 2H), 7.59 (тр, J = 7.3 Γц, CH_{*p*-Ar}, 1H), 7.53 (д, J = 7.3 Γц, CH_{*m*-Ar}, 2H), 4.67 (д, J = 6.4 Γц, NH, 1H), 3.47 (д, J = 10.5 Γц, H-8, CHH^BBr, 1H), 3.34 (д, J = 10.5 Γц, H-8, CH^AHBr, 1H), 3.28 – 3.19 (м, 1H), 1.91 - 1.81 (м, 2H), 1.77 – 1.54 (м, 4H), 1.45 – 1.36 (м, 1H), 1.02 (с, H-9, 3H), 0.88 (с, H-10, 3H).

¹³C ЯМР (δ CDCl₃) δ= 140.0 (C_i), 132.7 (C_p), 129.0 (C_m), 127.5 (C_o), 59.1 (C-4), 52.8 (C-3), 48.8 (C-2), 46.8 (C-1), 38.9 (C-8, CH₂Br), 34.4 (C-7), 33.7 (C-5), 26.3 (C-6), 20.8 (C-9), 20.6 (C-10).

ИК (КВг, v[~], см⁻¹): 3289, 2957, 1715, 1460. 1322, 1160, 1095, 1027, 926, 757, 690, 645, 592.

Элементный анализ (%) для C₁₆H₂₂BrNO₂S: вычислено: C, 51.62; H, 5.96; N, 3.76; S, 8.61; Br, 21.46; найдено: C, 51.99; H, 6.00; N; 3.61; S, 8.45; Br, 21.02.

Реакция камфена с 4-метоксибензолсульфонамидом в присутствии NBS в ацетонитриле

К 1 г 4-метоксибензолсульфонамида (5.2 ммоль), растворённого в 40 мл ацетонитрила, добавил эквимольно 0.70 г камфена, затем 1.02 г (1.1 эквивалента, 5.7 ммоль) NBS. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем ацетонитрил удаляли на роторном испарителе, полученный остаток промывали 50 мл диэтилового эфира, после охлаждения сукцинимид отфильтровывали, далее эфир отгоняли. Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:2) с получением 0,23 г (20 %) продукта **55** и 1,10 г (52 %) продукта **61**.

N-(1-(Бромометил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-4-

метоксифенилсульфонамид, 61



Белый порошок. Т. пл 153°С. 1.10 г, 52%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 7.92 – 7.78 (м, CH_{*o*-Ar}, 2H), 6.98 (д, *J* = 9.0 Гц, CH_{*m*-Ar}, 2H), 4.81 (ушир. д, *J* = 9.2 Гц, NH, 1H), 3.88 (с, OCH₃, 3H), 3.49 (д, *J* = 10.5 Гц, CHH^BBr, 1H), 3.35 (д, *J* = 10.5 Гц, CH^AHBr, 1H), 3.26 – 3.14 (м, 1H), 1.92 – 1.79 (м, 2H), 1.76 – 1.64 (м, 2H), 1.64 – 1.54 (м, 1H), 1.45 – 1.32 (м, 1H), 1.14 – 1.05 (м, 1H), 1.01 (с, H-9, 3H), 0.88 (с, H-10, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ = 162.9 (C_{*p*}), 131.60 (C_{*i*}), 129.70 (C_{*o*}), 114.21 (C_m), 59.05 (C-4), 55.65 (O-CH₃), 52.78 (C-3), 48.83 (C-2), 46.85 (C-1), 38.83 (CH₂Br), 34.46 (C-7), 33.95 (C-5), 26.38 (C-6), 20.84 (C-9), 20.60 (C-10).

ИК (КВг, v, см⁻¹): 3258, 2842, 1774, 1702, 1597, 1557, 1500, 1335, 1260, 1156, 1098, 1024, 909, 834, 672, 567.

HRMS (ESI): *m/z* вычислено для C₁₇H₂₅BrNO₃S⁺: 402.07385 (M+H)⁺; найдено: 402.07404.

Реакция камфена с 4-бромбензолсульфонамидом в присутствии NBS в ацетонитриле

К 1 г 4-бромбензолсульфонамида (4.2 ммоль), растворённого в 40 мл ацетонитрила, добавил эквимольно 0.58 г камфена, затем 0.83 г (1.1 эквивалента, 4.6 ммоль) NBS. Перемешивал на магнитной мешалке в течение суток. По истечению 24 часов отгонял ацетонитрил на роторном испарителе. В отогнанную реакционную смесь добавил 35 мл эфира, убрал в морозильник на 1 ч. Выпавший осадок отфильтровал на фильтре-гвоздике, подключенному к водоструйному насосу. Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:2) с получением 0,21 г (23%) продукта **55** и 1,26 г (61 %) продукта **64**.

бромфенил)сульфонил)ацетимидамид, 64



Белый порошок. Т. пл 194°С. 1.26 г, 61%.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 7.79 (д, *J* = 8.5 Гц, CH_{*m*-Ar}, 2H), 7.62 (д, *J* = 8.5 Γц, CH_{*o*-Ar}, 2H), 5.11 (c, NH, 1H), 4.77 (д, H-8, CH*H*^{*B*}Br, *J* = 10.8 Γц, 1H), 3.45 (д, H-8, CH^{*A*}HBr, *J* = 10.9 Γц, 1H), 2.45 (c, CH₃C=N, 3H), 2.26 (ушир. м, 1H), 1.91 – 1.84 (м, 2H), 1.53 – 1.34 (м, 3H), 1.28 – 1.21 (м, 2H), 1.16 (c, H-9, 3H), 0.90 (c, H-10, 3H). ¹³C ЯМР (δ CDCl₃) δ = 165.2 (C=N), 142.4 (C_{*i*}), 131.9 (C_m), 128.0 (C_{*o*}), 126.5 (C_{*p*}), 68.9 (C-3), 51.2 (C-8, CH₂Br), 49.4 (C-4), 47.2 (C-2), 35.2 (C-1), 33.9 (C-7), 27.0 (C-5), 23.2 (C-6), 22.0 (C-9), 22.0 (C-10), 21.1 (CH₃C=N).

ИК (КВг, v⁻, см⁻¹): 3285, 2955, 1773, 1700, 1575, 1471, 1433, 1390, 1349, 1329, 1168, 1068, 1009, 915, 819, 741, 644, 621.

HRMS (ESI): *m/z* вычислено для C₁₈H₂₅Br₂N₂O₂S⁺: 491,0003; (M+H)⁺; найдено: 491,0006

Реакция камфена с метансульфонамидом в присутствии NBS в ацетонитриле

К 0.5 граммам метансульфонамида (5.3 ммоль), растворённого в 30 мл ацетонитрила, добавил эквимольно 0.72 г камфена, затем 1.03 г (1.1 эквивалента, 3.8 ммоль) NBS. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем ацетонитрил удаляли на роторном испарителе, полученный остаток промывали 50 мл диэтилового эфира, после охлаждения сукцинимид отфильтровывали, далее эфир отгоняли. Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:4) с получением 0.16 г (14%) продукта **55**, 0,49 г (30 %) продукта **65** и 0,78 г (42 %) продукта **66**.

N-(1-(Бромметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)метансульфонамид, 65



Белые кристаллы. Т. пл 105°С. 0.78 г, 42%

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ= 4.68 (д, *J* = 8.7 Гц, NH, 1H), 3.58 (д, *J* = 10.3 Гц, H-8, CH*H*^BBr, 1H), 3.51 (д.тр, *J* = 8.6, 4.3 Гц, H-4, 1H), 3.41 (д, *J* = 10.3 Гц, H-8, CH^AHBr, 1H), 3.05 (с, SO₂CH₃, 3H), 2.00 (м, 3H), 1.80 – 1.71 (м, 2H), 1.55 (t, *J* = 9.4 Гц, 1H), 1.20 (t, *J* = 8.9 Гц, 1H), 1.01 (с, H-9, 3H), 0.92 (с, H-10, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ = 59.13 (C-4), 52.66 (C-3), 48.94 (C-2), 46.88 (C-1), 41.28 (SO₂CH₃), 40.84 (C-8, CH₂Br), 34.68 (C-7), 34.45 (C-5), 26.36 (C-6), 20.79 (C-9), 20.65 (C-10).

ИК (КВг, v, см⁻¹): 3342, 2957, 2719, 1703, 1635, 1595, 1539, 1266, 1143, 1086, 1029, 805, 462, 604, 566.

HRMS (ESI): *m/z* вычислено для C₁₁H₂₁BrNO₂S⁺: 310.04764 (M+H)⁺; найдено: 310.04779

N-(2-(Бромметил)-3,3-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-

(метилсульфонил)ацетамидин, 66



Белые кристаллы. Т. пл. 144°С. 0.42 г, 30%.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ= 5.07 (c, NH, 1H), 4.96 (д, *J* = 10.7 Гц, H-8, CH*H*^BBr, 1H), 3.56 (д, *J* = 10.7 Гц, H-8, CH^AHBr, 1H), 3.00 (c, SO₂CH₃, 3H), 2.46 (c, CH₃C=N, 3H), 2.32 – 2.26 (м, 1H), 1.96 – 1.88 (м, 2H), 1.62 – 1.55 (м, 3H), 1.53 – 1.38 (м, 2H), 1.24 (c, H-9, 3H), 1.08 (c, H-10, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ= 164.9 (C=N), 68.6 (C-3), 49.5 (C-4), 51.3 (C-1),47.2 (C-2), 43.0 (SO₂CH₃), 35.1 (C-8, CH₂Br), 33.9 (C-7), 27.1 (*C*H3C=N), 23.3 (C-5), 22.0 (C-6), 21.9 (C-9), 21.3 (C-10).

ИК (КВг, v[~], см⁻¹): 3308, 2964, 1571, 1544, 1446, 1273, 1141, 1087, 977, 757, 691, 639, 586.

HRMS (ESI): *m/z* вычислено для C₁₃H₂₄BrN₂O₂S⁺: 351,07419 (M+H)⁺; найдено: 351,07428.

Реакция камфена с трифламидом в присутствии NIS в ацетонитриле

К 1 г трифламида (6.7 ммоль), растворённого в 40 мл ацетонитрила, добавил эквимольно 0.92 г камфена, затем 1.66 г (1.1 эквивалента, 7.0 ммоль) NIS. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем ацетонитрил удаляли на роторном испарителе, полученный остаток промывали 50 мл диэтилового эфира, после охлаждения сукцинимид отфильтровывали, далее эфир отгоняли. Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:4) с получением 0,19 г (11 %) продукта **74** и 2,18 г (72 %) продукта **67**.

N-(2-(Иодометил)-3,3-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-

(трифторметилсульфонил)ацетимидамид, 67



Белые кристаллы. Т. пл 160 °С. 2.18 г, 72%.

ИК (КВг): 3308, 2964, 1630, 1547, 1316, 1208, 1202, 1126, 1054, 775, 652, 601 см⁻¹.

¹H *Я*MP (400 MΓ_I, CDCl₃) δ = 5.84 (c, NH, 1H), 4.85 – 4.66 (д, *J* = 9.7 Γ_I, H-8, CH*H*^{*B*}I, 1H), 3.41 (д, *J* = 9.7 Γ_I, H-8, CH*H*^{*A*}I, 1H), 2.54 (c, N=C-C*H*₃, 3H), 2.37 – 2.29 (м, 1H), 2.10 – 2.05 (м, 1H), 1.94 – 1.88 (м, 1H), 1.68 – 1.54 (м, 1H), 1.50-1.42 (м, 1H), 1.49 – 1.42 (м, 1H), 1.32 – 1.24 (м, 2H), 1.22 (c, H-8, 3H), 1.10 (c, H-9, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ= 167.9 (C=N), 119.4 (кв, CF₃, *J* = 319.8 Гц), 69.7 (C-3), 51.8 (C-4), 51.1 (C-1), 46.7 (C-2), 33.6 (C-7), 27.2 (CH₃C=N), 23.0 (C-9), 22.8 (C-5), 21.9 (C-6), 21.3 (C-10), 11.2 (C-8, CH₂I).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃) б= -79.04.

HRMS (ESI): *m/z* вычислено для C₁₃H₂₁IF₃N₂O₂S⁺: 453,03205 (M+H)⁺; найдено: 453,03218.

3-(Иодометилен)-2,2-диметилбицикло[2.2.1]гептан, 74



Бесцветная жидкость, 11%, 0.19 г.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ= 5.52 (c, H-8, 1H), 3.02 (м, 1H), 2.20 (м, 1H), 1.81 – 1.77 (м, 1H), 1.75 - 1.61 (м, 2H), 1.53 - 1.40 (м, 1H), 1.33 - 1.24 (м, 2H), 1.08 (c, H-9, 3H), 1.05 (c, H-10, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ= 167.4 (C-3), 64.6 (C-8), 49.7 (C-4), 49.3 (C-1), 45.4 (C-2), 36.6 (C-7), 28.9 (C-9), 27.0 (C-5), 25.8 (C-10), 23.5 (C-6).

ИК (плёнка, v[~], см⁻¹): 3051, 2969, 2868, 1627, 1462, 1304, 1234, 1130, 1105, 948, 765, 645.

HRMS (ESI): *m/z* вычислено для C₁₀H₁₆I⁺: 263,02967 (M+H)⁺; найдено: 263.02957.

Реакция камфена с 4-хлорбензолсульфонамидом в присутствии NIS в ацетонитриле

К 1 г 4-хлорбензолсульфонамида (5.2 ммоль), растворённого в 40 мл ацетонитрила, добавил эквимольно 0.71 г камфена, затем 1.30 г (1.1 эквивалента, 5.7 ммоль) NIS. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем ацетонитрил удаляли на роторном испарителе, полученный остаток промывали 50 мл диэтилового эфира, после

охлаждения сукцинимид отфильтровывали, далее эфир отгоняли. Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:4) с получением 0,16 г (12 %) продукта **74** и 1,80 г (70 %) продукта **68**.

N'-((4-Хлорфенил)сульфонил)-N-(2-(иодометил)-3,3-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-

ил)ацетимидамид, 68



Белый порошок. Т. пл. 211°С. 1.80 г, 70%

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 7.88 (д, *J* = 8.6 Гц, CH_{*o*-Ar}, 2H), 7.46 (д, *J* = 8.6 Гц, CH_{*m*-Ar}, 2H), 5.11 (ушир. с, NH, 1H), 4.66 (д, *J* = 10.6 Гц, H-8, CH*H*^BI, 1H), 3.30 (д, *J* = 10.6 Гц, H-8, CH^AHI, 1H), 2.46 (с, CH₃C=N, 3H), 2.25 – 2.16 (м, 1H), 2.05 –1.97 (м, 1H), 1.93 – 1.86 (м, 1H), 1.57 – 1.47 (м, 2H), 1.46 – 1.32 (м, 2H), 1.25 – 1.21 (м, 1H), 1.19 (с, H-9, 3H), 0.94 (с, H-10, 3H).

¹³C ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 165.0 (C=N), 141.7 (C_{*i*}), 138.0 (C_{*p*}), 128.9 (C_m),127.9 (C_o), 68.3 (C-3), 51.7 (C-4), 51.0 (C-1), 46.5 (C-2), 33.6 (C-7), 27.5 (CH₃C=N), 22.8 (C-9), 22.1 (C-5), 21.8 (C-6), 21.6 (C-10), 13.2 (C-8, CH₂I).

Элементный анализ (%) для C₁₈H₂₄ClIN₂O₂S: вычислено: C, 43.69; H, 4.89; N, 5.66; S, 6.48; найдено: C, 43.80; H, 4.95; N, 5.72; S, 6.43.

Реакция камфена с тозиламидом в присутствии NIS в ацетонитриле

К 1 г тозиламида (5.8 ммоль), растворённого в 40 мл ацетонитрила, добавил эквимольно 0.79 г камфена, затем 1.45 г (1.1 эквивалента, 6.4 ммоль) NIS. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем ацетонитрил удаляли на роторном испарителе, полученный остаток промывали 50 мл диэтилового эфира, после охлаждения сукцинимид отфильтровывали, далее эфир отгоняли. Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:4) с получением 0,17 г (11 %) продукта **74** и 1,98 г (72 %) продукта **69**.

N-(2-(Иодометил)-3,3-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-тозилацетамидин, 69



Белый порошок. Т. пл. 197°С. 1.98 г, 72%

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 7.83 (д, *J* = 7.9 Гц, CH_{*o*-Ar}, 2H), 7.27 (д, *J* = 7.8 Гц, CH_{*m*-Ar}, 2H), 5.08 (s, NH, 1H), 4.75 (д, *J* = 10.3 Гц, H-8, CHH^BI, 1H), 3.30 (д, *J* = 10.3 Гц, H-8,

CH^{*A*}HI, 1H), 2.44 (c, CH₃C=N, 3H), 2.41 (c, CH₃, 3H), 2.24 – 2.12 (м, 2H), 2.03 – 1.99 (м, 1H), 1.94 – 1.84 (м, 1H), 1.57 – 1.48 (м, 2H), 1.45 – 1.35 (м, 2H), 1.19 (c, H-9, 3H), 0.95 (c, H-10, 3H).

¹³C NMR (100 MΓ_I, CDCl₃) δ = 164.8 (C=N), 142.2 (C_{*p*}), 140.4 (C_{*i*}), 129.2 (C_{*m*}), 126.4 (C_{*o*}), 68.1 (C-3), 51.8 (C-4), 50.8 (C-1), 46.5 (C-2), 33.6 (C-7), 27.5 (CH₃C=N), 22.8 (C-9), 21.9 (C-5), 21.8 (C-6), 21.6 (C-10), 21.5 (Ar-CH₃), 13.4 (C-8, CH₂I).

Элементный анализ (%) для C₁₉H₂₇IN₂O₂S: вычислено: C, 48.10; H, 5.74; N, 5.91; S, 6.76; I, 26.75; найдено: C, 48.02; H, 5.62; N, 5.99; S, 6.88; I, 26.39

Реакция камфена с нозиламидом в присутствии NIS в ацетонитриле

К 1 г нозиламида (5.0 ммоль), растворённого в 40 мл ацетонитрила, добавил эквимольно 0.67 г камфена, затем 1.23 г (1.1 эквивалента, 5.5 ммоль) NIS. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем ацетонитрил удаляли на роторном испарителе, полученный остаток промывали 50 мл диэтилового эфира, после охлаждения сукцинимид отфильтровывали, далее эфир отгоняли. Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:4) с получением 0,18 г (14 %) продукта **74** и 1,60 г (64 %) продукта **70**.

N-(2-(Иодометил)-3,3-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-((4-

нитрофенил)сульфонил)ацетимидамид, 70



Белый поршок. Т. пл 190°С. 1.60 г, 64%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 8.35 (д, *J* = 8.6 Гц, CH_{*m*-Ar}, 2H), 8.12 (д, *J* = 8.6 Гц, CH_{*o*-Ar}, 2H), 5.21 (ушир. с, NH, 1H), 4.55 (д, *J* = 10.9 Гц, H-8, CH*H*^BI, 1H), 3.29 (д, *J* = 10.9 Гц, H-8, CH^AHI, 1H), 2.51 (с, CH₃C=N, 3H), 2.27 – 2.17 (м, 1H), 2.04 - 2.00 (м, 1H), 1.95 – 1.86 (м, 1H), 1.60 – 1.51 (м, 2H), 1.45 – 1.38 (м, 1H), 1.19 (с, H-9, 3H), 1.15 – 0.94 (м, 2H), 0.92 (с, H-10, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ = 165.3 (C=N), 149.5 (C_{*p*}), 145.5 (C_{*i*}), 127.7 (C_{*o*}), 124.1 (C_m), 68.6 (C-3), 51.7 (C-4), 50.7 (C-1), 46.5 (C-2), 29.7 (C-7), 27.5 (CH₃C=N), 22.8 (C-9), 22.4 (C-5), 21.9 (C-6), 21.7 (C-10), 12.5 (C-8, CH₂I).

Элементный анализ (%) для C₁₈H₂₄IN₃O₄S: вычислено: C, 42.78; H, 4.79; N, 8.31; S, 6.34; I, 25.11; найдено: C, 42.54; H, 4.85; N, 8.37; S, 6.22; I, 24.90.

Реакция камфена с бензолсульфонамидом в присутствии NIS в ацетонитриле

К 1 г бензолсульфонамида (6.4 ммоль), растворённого в 40 мл ацетонитрила, добавил эквимольно 0.87 г камфена, затем 1.58 г (1.1 эквивалента, 7.0 ммоль) NIS. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем ацетонитрил удаляли на роторном испарителе, полученный остаток промывали 50 мл диэтилового эфира, после охлаждения сукцинимид отфильтровывали, далее эфир отгоняли. Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:4) с получением 0,13 г (8 %) продукта 74 и 2,58 г (88 %) продукта 71.

N-(2-(Иодометил)-3,3-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-

(фенилсульфонил)ацетимидамид, 71



Белый порошок. Т. пл 172°С. 2.58 г, 88%

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 7.94 (д, *J* = 8.7 Гц, CH_{*o*-Ar}, 2H), 7.50 (тр, *J* = 8.7 Гц, CH_{*p*-Ar}, 1H), 7.48 (д, *J* = 8.7 Гц, CH_{*m*-Ar}, 2H), 5.21 (с, NH, 1H), 4.74 (д, H-8, CH*H*^BI, *J* = 10.4 Гц, 1H), 3.30 (д, H-8, CH₂I, *J* = 10.5 Гц, 1H), 2.46 (с, CH₃C=N, 3H), 2.27 – 2.16 (м, 1H), 2.04 – 1.97 (с, 1H), 1.92 – 1.85 (м, 1H), 1.64 – 1.59 (м, 1H), 1.58 – 1.49 (м, 2H), 1.43 – 1.30 (м, 2H), 1.19 (с, H-9, 3H), 0.93 (с, H-10, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ = 164.9 (C=N), 143.2 (C_i), 131.7 (C_p), 128.69 (C_m), 125.92 (C_o), 68.2 (C-3), 51.8 (C-4), 51.0 (C-1), 46.5 (C-2), 33.6 (C-7), 27.5 (CH₃C=N), 22.8 (C-9), 21.9 (C-5), 21.8 (C-6), 21.5 (C-10), 13.2 (C-8, CH₂I).

ИК (КВг, v[~], см⁻¹): 3312, 2958, 1544, 1445, 1274, 1141, 1086, 771, 689, 587.

HRMS (ESI): *m/z* вычислено для C₁₈H₂₆IN₂O₂S⁺: 461,0760 (M+H)⁺; найдено: 461.07603

Реакция камфена с 4-метоксибензолсулфьонамидом в присутствии NIS в ацетонитриле

К 1 г 4-метоксибензолсульфонамидом (5.2 ммоль), растворённого в 40 мл ацетонитрила, добавил эквимольно 0.70 г камфена, затем 1.24 г (1.1 эквивалента, 5.7 ммоль) NIS. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем ацетонитрил удаляли на роторном испарителе, полученный остаток промывали 50 мл диэтилового эфира, после охлаждения сукцинимид отфильтровывали, далее эфир отгоняли. Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:4) с получением 0,13 г (9 %) продукта 74 и 2,24 г (84 %) продукта 72.

N-(2-(Иодометил)-3,3-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-N'-((4-

метоксифенил)сульфонил)ацетимидамид, 72



Белый порошок. Т. пл 199°С. 2.24 г, 84%.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 7.85 (д, *J* = 8.8 Гц, CH_{*o*-Ar}, 2H), 6.94 (д, *J* = 8.8 Γц, CH_{*m*-Ar}, 2H), 5.26 (c, NH, 1H), 4.77 (д, *J* = 10.0 Гц, H-8, CHH^BI, 1H), 3.86 (c, OCH₃, 3H), 3.29 (д, *J* = 10.0 Гц, H-8, CH^AHI, 1H), 2.42 (c, CH₃C=N, 3H), 2.25 – 2.17 (м, 1H), 2.00 – 1.95 (м, 1H), 1.93 – 1.86 (м, 1H), 1.59 – 1.47 (м, 2H), 1.45 – 1.33 (м, 2H), 1.28 – 1.20 (м, 1H), 1.18 (c, H-9, 3H), 0.95 (c, H-10, 3H).

¹³C ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 164.7 (C=N), 162.1 (C_{*p*}), 135.4 (C_{*i*}), 128.4 (C_{*o*}), 113.8 (C_m), 68.1 (C-3), 55.5 (O-CH₃), 51.8 (C-4), 50.9 (C-1), 46.4 (C-2), 33.6 (C-7), 27.5 (CH₃C=N), 22.8 (C-9), 21.9 (C-5), 21.66 (C-6), 21.62 (C-10), 13.5 (C-8, CH₂I).

Элементный анализ (%) для C₁₉H₂₇IN₂O₃S: вычислено: C, 46.54; H, 5.55; I, 25.88; N, 5.71; S, 6.54; найдено: C, 46.68; H, 5.62; I, 25.39; N, 5.75; S, 6.50.

Реакция камфена с 4-бромбензолсульфонамидом в присутствии NIS в ацетонитриле

К 1 г 4-бромбензолсульфонамида (4.2 ммоль), растворённого в 40 мл ацетонитрила, добавили эквимольно 0.58 г камфена, затем 1.05 г (1.1 эквивалента, 4.6 ммоль) NIS. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем ацетонитрил удаляли на роторном испарителе, полученный остаток промывали 50 мл диэтилового эфира, после охлаждения сукцинимид отфильтровывали, далее эфир отгоняли. Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:4) с получением 0,16 г (14 %) продукта **74** и 1,69 г (74 %) продукта **73**.

N'-((4-Бромфенил)сульфонил)-N-(2-(иодометил)-3,3-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2ил)ацетимидамид, 73



Белый порошок. Т. пл. 218 °С. 1.69 г, 74%.

¹H ЯМР (δ CDCl₃) δ= 7.80 (д, J = 8.5 Гц, CH_{*o*-Ar}, 2H), 7.62 (д, J = 8.5 Гц, CH_{*m*-Ar}, 2H), 5.13 (c, NH, 1H), 4.66 (д, J = 10.4 Γц, H-8, CH H^B I, 1H), 3.30 (д, J = 10.5 Γц, H-8, CH^AHI, 1H), 2.46 (с, CH₃C=N, 3H), 2.25 – 2.17 (м, 1H), 2.03 – 1.99 (м, 1H), 1.68 –1.07 (м, 4H), 1.26 – 1.19 (м, 1H), 1.18 (с, H-9, 3H), 1.05 – 0.84 (м, 1H), 0.94 (с, H-10, 3H).

¹³C β MP (δ CDCl₃) δ = 165.0 (C=N), 142.3 (C_i), 131.9 (C_m), 128.1 (C_o), 126.5 (C_p), 68.3 (C-3), 51.7 (C-4), 51.0 (C-1), 46.5 (C-2), 33.6 (C-7), 27.5 (CH₃C=N), 22.8 (C-9), 22.1 (C-5), 21.8 (C-6), 21.6 (C-10), 13.0 (C-8, CH₂I).

Элементный анализ (%) для C₁₈H₂₄BrIN₂O₂S: вычислено: C, 40.09; H, 4.49; N, 5.19; S, 5.95; найдено: C, 39.99; H, 4.42; N, 5.26; S, 6.01.

Реакция камфена с метансульфонамидом в присутствии NIS в ацетонитриле

К 1 г метансульфонамида (10.5 ммоль), растворённого в 40 мл ацетонитрила, добавили эквимольно 1.43 г камфена, затем 1.30 г (1.1 эквивалента, 5.8 ммоль) NIS. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем ацетонитрил удаляли на роторном испарителе, полученный остаток промывали 50 мл диэтилового эфира, после охлаждения сукцинимид отфильтровывали, далее эфир отгоняли. Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:3, гексан - эфир 1:4) с получением 0,30 г (12 %) продукта **74**, 0.68 г (20 %) **75** и 1.42 г (42%) продукта **76**.

N-(1-(Иодометил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)ацетамид, 75



Белый порошок. 0.68 г, 20%. Т. пл. 165°С.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ= 5.52 (c, NH, 1H), 4.07 (д.тр, *J* = 8.9, 4.8 Гц, H-4, 1H), 3.19 (д, *J* = 9.9 Гц, CH*H*^BI, 1H), 3.12 (д, *J* = 9.9 Гц, CH^AHI, 1H), 2.11 – 2.03 (м, 1H), 1.99 (CH₃C=O), 1.98 – 1.90 (м, 1H), 1.79 – 1.70 (м, 1H), 1.69 – 1.59 (м, 2H), 1.35 – 1.12 (м, 2H), 0.99 (c, H-9, 3H), 0.93 (c, H-10, 3H).

¹³C ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 169.0 (C=O), 55.4 (C-4), 51.4 (C-3), 48.3 (C-2), 47.0 (C-1), 39.4 (*C*H₃C=O), 36.4 (C-7), 26.3 (C-5), 23.8 (C-6), 20.8 (C-9), 20.6 (C-10), 6.6 (C-8, CH₂I).

HRMS (ESI): *m/z* вычислено для C₁₂H₂₁ONI⁺: 322,06679 (M+H)⁺; найдено: 322,06656 *N*-(2-(Иодометил)-3,3-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)ацетамид, 76



Белый порошок. Т. пл. 159°С.1.42 г, 42%.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 5.27 (c, NH, 1H), 4.82 (д, J = 10.5 Γц, CHH^BI, 1H), 3.45 (д, J = 10.3 Γц, CH^AHI, 1H), 2.17 –2.10 (м, 1H), 2.04 – 2.00 (м, 1H), 2.00 (c, CH₃C=O, 3H), 1.94 – 1.88 (м, 1H), 1.65 – 1.53 (м, 2H), 1.48 – 1.34 (м, 2H), 1.24 -1.18 (м, 1H), 1.16 (с, H-9, 3H), 1.09 (с, H-10, 3H).

¹³С ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ= 170.4 (C=O), 65.9 (C-3), 51.8 (C-4), 50.7 (C-1), 45.8 (C-2), 33.5 (C-7), 27.3 (CH₃C=O), 24.0 (C-9), 22.4 (C-5), 22.3 (C-6), 21.7 (C-10), 15.1 (C-8, CH₂I). HRMS (ESI): *m/z* вычислено для C₁₂H₂₁ONI⁺: 322,06679 (M+H)⁺; найдено: 322,06663

Реакция камфена с трифламидом в присутствии NBS в дихлорметане

К 1 г трифламида (6.7 ммоль), растворённого в 40 мл дихлометана, добавил эквимольно 0.91 г камфена, затем 1.31 г (1.1 эквивалента, 7.4 ммоль) NBS. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем ацетонитрил удаляли на роторном испарителе, полученный остаток промывали 50 мл диэтилового эфира, после охлаждения сукцинимид отфильтровывали, далее эфир отгоняли. Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 1:2) с получением 0,37 г (14 %) продукта 74 и 1,56 г (64 %) продукта 77.

N-(1-(Бромметил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил)-1,1,1-

трифторметилсульфонамид, 77



Бесцветные кристаллы. Т. пл. 120°С. 1.56 г, 64%.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ= 5.02 (д, *J* = 9.4 Гц, NH, 1H), 3.78 (д.тр, *J* = 8.9, 4.8 Гц, H-4, 1H), 3.51 (д, *J* = 10.7, CH*H*^BBr, 1H), 3.42 (д, *J* = 10.7, CH^AHBr, 1H), 2.04 – 1.90 (м, 3H), 1.88 – 1.76 (м, 2H), 1.61 – 1.54 (м, 1H), 1.28 – 1.18 (м, 1H), 1.01 (с, H-9, 3H), 0.96 (с, H-10, 3H), 1.14 – 0.77 (м, 1H).

¹³C ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 60.7 (C-4), 52.8 (C-3), 48.8 (C-2), 46.51 (C-1), 39.58 (C-8, CH₂Br), 34.34 (C-7), 32.32 (C-5), 26.23 (C-6), 20.74 (C-9), 20.61 (C-10).

¹⁹F ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ= -77.0.

ИК (КВг, v⁻, см⁻¹): 3321, 2963, 1440, 1383, 1231, 1192, 1149, 1069, 953, 686, 609.

Элементный анализ (%) для C₁₁H₁₇BrF₃NO₂S: вычислено: C, 36.27; H, 4.70; N, 3.85; C, 8.80; найдено: C, 36.50; H, 4.65; N, 3.92; S, 8.89.

Реакция камфена с тозиламидом в присутствии NBS в дихлорметане

К 1 г тозиламида (5.8 ммоль), растворённого в 40 мл дихлометана, добавил эквимольно 0.79 г камфена, затем 1.13 г (6.4 эквивалента, 5.8 ммоль) NBS. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем ацетонитрил удаляли на роторном испарителе, полученный остаток промывали 50 мл диэтилового эфира, после охлаждения сукцинимид отфильтровывали, далее эфир отгоняли. Остаток был очищен на колонке с силикагелем (80 г, элюенты: гексан - эфир 3:1, гексан - эфир 2:1, гексан - эфир 1:1) с получением 0,34 г (27 %) продукта **74** и 0,24 г (14 %) продукта **78** 0,18 г (21%) продукта **79**.

2-Бромо-1-(бромометил)-7,7-диметилбицикло[2.2.1]гептан, 78



Белые кристаллы, 0.24 г, 14%. Т. пл 156°С.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ= 4.27 (д, *J* = 8.5, 4.6 Гц, H-4, 1H), 3.78 (д, *J* = 9.9 Гц, CH*H*^BBr, 1H), 3.49 (д, *J* = 9.8 Гц, CH^AHBr, 1H), 2.53 – 2.37(м, 1H), 2.24 – 2.13 (м, 1H), 2.05 – 1.89 (м, 2H), 1.87 – 1.75 (м, 1H), 1.67 - 1.50 (м, 1H), 1.22 (с, H-9, 3H), 1.03 (м, 1H), 0.95 (с, H-10, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ= 56.7 (C-4), 53.1 (C-3), 49.4 (C-2), 48.4 (C-1), 42.1 (C-8, CH₂Br), 37.2 (C-7), 34.5 (C-5), 26.4 (C-6), 21.0 (C-9), 20.4 (C-10).

ИК (КВг, v[~], см⁻¹): 2989, 2958, 2884, 1731, 1458, 1305, 1231, 1103, 951, 831, 758, 649, 573.

Элементный анализ (%) для C₁₀H₁₆Br₂: вычислено: C, 40.57; H, 5.45; Br, 53.98; найдено: C, 40.97; H, 5.49; Br, 53.88.

5,5-Диметил-6-метиленбицикло[2.2.1]гептан-2-ол, 79



Белый порошок, Т. пл 176°С, 0.18 г, 21%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ= 4.89 (с, H-8, =CH*H*^{*B*}, 1H), 4.67 (с, H-8, =C*H*^{*A*}H, 1H), 3.84 (д, *J* = 6.1 Гц, H-5, 1H), 2.65 (м, H-4, 1H), 2.23 (ддд, *J* = 13.5, 6.9, 2.7 Гц, H-6, 1H), 1.94 (м, H-1, 1H), 1.77 (д, *J* = 10.1 Гц, H-7, 1H), 1.68 (*J* 10.2 Гц, H-7, 1H), 1.55 (ушир. с, OH, 1H), 1.20 (д.тр, *J* = 14.0, 2.8 Гц, H-6, 1H), 1.06 (с, H-10, 3H), 0.99 (с, H-9, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ = 161.18 (C-3), 103.17 (C-8, =CH2), 74.07 (C-5), 55.97 (C-4), 47.72 (C-1), 41.00 (C-2), 36.92 (C-6), 33.50 (C-7), 29.34 (C-10), 25.47 (C-9).

ИК (КВг, v[~], см⁻¹): 2923, 2363, 1733, 1653, 1559, 1457, 1220, 1158, 1094, 772.

Элементный анализ (%) для C₁₀H₁₆O: вычислено: C, 78.90; H, 10.59; найдено: C, 78.63, H, 10.44.

ТРИФЛАМИДИРОВАНИЕ АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Реакции аллилгалогенидов с трифламидом в присутствии NBS и MeCN.

К раствору 1 г (6,7 ммоль) трифламида и 6,7 ммоль аллилгалогенидов 1, 2 в 30 мл ацетонитрила добавляют 1,19 г (6,7 ммоль) NBS и реакционную смесь перемешивают в темноте в течение 24 ч. Растворитель удаляют в вакууме, затем сукцинимид осаждают диэтиловым эфиром, отфильтровывают, эфир удаляют в вакууме. Аналитически чистые образцы веществ были выделены колоночной хроматографией (0,063-0,2 мм, Acros Organics). Из элюата гексан-эфир = 1:1 были выделены непрореагировавшие трифламид и дибромид, а из элюатов диэтиловый эфир:гексан = 4:1 или диэтиловый эфир получены амидины **82**, **83**.

N-(2-Бром-3-хлорпропил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетамидамид, 82



Масло, 0.7 г., 43.2%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): $\delta = 6.85$ (c, 1H, NH), 4.35 (ддд, J = 12.5, 8.3, 4.1 Гц, 1H, CH), 4.15 (ддд, J = 14.5, 5.9, 4.1 Гц, 1H, CH^AHNH), 3.93 (дд, J = 11.8, 4.1 Гц, 1H, CHH^BNH), 3.76 (дд, J = 11.9, 8.3 Гц, 1H, CH^AHCl), 3.68 (ддд, J = 14.5, 8.3, 5.9 Гц, 1H, CH₂Cl), 2.53 (c, 3H, CH₃).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 169.5 (C=NTf), 121.4 (кв, *J* = 319.4 Гц, CF₃), 48.3 (CH), 46.6 (CH₂NH), 45.6 (CH₂Cl), 22.1 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): $\delta = -78.99$.

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3334 (NH), 3137, 2928, 1719, 1566 (C=N), 1430, 1323, 1213, 1198 (CF₃), 1136, 1086, 1055, 929, 775, 745, 663 (C–Br), 601, 542, 474.

HRMS (ESI): *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₆H₉Br₂ClF₃N₂O₂S⁺: 344,92087; найдено [M+H]⁺: 344.92869.

N-(2,3-Дибромпропил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетамидамид, 83



Масло. 1.1 г., 60.1 %.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 7.14 (c, 1H, NH), 4.38 (тт, *J* = 8.6, 4.1 Гц, 1H, CH), 4.20 (ддд, *J* = 14.6, 6.0, 3.9 Гц, 1H, CH₂NH), 3.83 (дд, *J* = 10.9, 4.3 Гц, 1H, CH₂NH), 3.65 (м, 2H, CH₂), 2.52 (c, 3H, CH₃).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 169.7 (C=NTf), 121.4 (кв, *J* = 319.6 Гц, CF₃), 47.7 (CH), 47.4 (CH₂NH), 32.8 (CH₂), 21.9 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃) δ: = -78.86

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3335, 3227 (NH), 3136, 2943, 1774, 1721, 1580, 1562 (C=N), 1428, 1373, 1323, 1278, 1215, 1197 (CF₃), 1135, 1081, 1053, 914, 833, 775, 746, 665, 602 (C-Br), 548, 476.

Элементный анализ (%) для C₆H₉F₃N₂O₂SBr₂: вычислено: C, 18.48; H, 2.33; F, 14.61; N, 7.18; S, 8.22; Br, 40.98; найдено: C, 18.88; H, 2.60; F, 15.00; N, 7.53; S, 8.56; Br, 40.79,

Реакции аллилгалогенидов с трифламидом в присутствии NIS и MeCN.

К раствору 1 г (6,7 ммоль) трифламида и 6,7 ммоль аллилгалогенидов 67, 68 в 30 мл ацетонитрила добавляют 1,53 г (6,7 ммоль) NIS и реакционную смесь перемешивают в темноте в течение 24 ч. Растворитель удаляют в вакууме, затем сукцинимид осаждают диэтиловым эфиром, смесь охлаждают и сукцинимид отфильтровывают, эфир удаляют в вакууме. Аналитически чистые образцы веществ разделяли колоночной хроматографией (0,063-0,2 мм, Acros Organics). Из элюата гексан-эфир = 1:1 были выделены непрореагировавшие трифламид и дибромид, а из элюатов диэтиловый эфир:гексан = 4:1 или диэтиловый эфир получены амидины 85, 86.

N-(2-Иодо-3-хлорпропил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетамидамид, 85



Масло. 0.65 г., 41.4 %.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): $\delta = 6.96$ (c, 1H, NH), 4.44 (дд, J = 12.9, 8.6, 4.4 Гц, 1H, CHI), 4.05 (дд, J = 9.9, 4.7 Гц, 1H, CH^AHNH), 4.00 (дд, J = 11.7, 4.4 Гц, 1H, CHH^BNH), 3.81 (дд, J = 11.7, 9.9 Гц, 1H, CH^AHCl), 3.71 (ддд, J = 14.4, 8.6, 6.2 Гц, 1H, CHH^BCl), 2.52 (c, 3H, CH₃).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 169.4 (C=NTf), 121.3 (кв, *J* = 319.59 Гц, CF₃), 48.0 (CH₂NH), 47.5 (CH₂Cl), 26.1 (CHI), 22.1 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ = -78.91.

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3326, 3231 (NH), 3080, 2928, 2859, 1723, 1664, 1577, 1553 (C=N), 1428, 1371, 1322, 1215, 1197 (CF₃), 1140, 1082, 1050, 939, 846, 774, 745, 708, 662 (C-I), 636, 600, 528, 475.

Элементный анализ (%) для C₆H₉ClF₃IN₂O₂S: вычислено: C, 18.36; H, 2.31; F, 14.52; N, 7.14; S, 8.17; найдено: C, 18.50; H, 2.71; F, 15.07; N, 7.53; S, 9.03.

N-(3-Бром-2-иодопропил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетамидамид, 86



Масло. 0.41 г., 27.5%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 7.43 (ушир. с, 1H, NH), 4.60-4.43 (м, 1H, CHI), 4.14-3.94 (м, 2H, CH₂NH), 3.78-3.65 (м, 2H, CH₂), 2.53 (с, 3H, CH₃).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 169.5 (C=NTf), 121.3 (кв, *J* = 319.4 Гц, CF₃), 48.9 (CH₂NH), 35.1 (CH₂), 25.8 (CHI), 22.1 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ = - 78.81.

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3325, 3241 (NH), 3093, 3036, 2927, 2852, 1727, 1650, 1586, 1555 (C=N), 1428, 1375 (SO₂), 1321, 1268, 1211, 1195 (CF₃), 1139, 1081, 1049, 1007, 970, 945, 912, 811, 775, 740, 662, 639, 604, 580, 527, 475.

Элементный анализ (%) для C₆H₉F₃IN₂O₂S: вычислено: C, 16.49; H, 2.08; F, 13.04; N, 6.41; S, 7.34; найдено: C, 18.10; H, 2.79; F, 15.42; N, 7.53; S, 9.49.

Реакция аллилцианида с трифламидом в системе NBS+MeCN.

К раствору 1,00 г (6,7 ммоль) трифламида и 0,45 г (6,7 ммоль) аллилцианида в 40 мл ацетонитрила добавили 1,19 г (6,7 ммоль) NBS, и реакционную смесь выдерживали в темноте в течение 24 ч. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток растворили в 40 мл диэтилового эфира, выдержали в холодильнике и образовавшийся сукцинимид отфильтровали. Фильтрат выпаривали в вакууме, остаток (~1,81 г) помещали на колонку с силикагелем (0,063-0,2 мм, Acros Organics) и элюировали эфиром:гексаном (1:1) для получения непрореагировавшего трифламида (0,2 г), затем эфиром для получения 1,08 г *N*-(2-бром-3-цианопропил)-*N*'-(трифлил)ацетимидамида **91** в виде желтого масла. При условии взятия ацетонитрила в недостатке был выделен минорный продукт **92.**

N-(2-Бром-3-цианопропил)-N'-(трифлил)ацетимидамид, 91



Масло. 1,08 г., 60 %.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 7.21 (ушир. тр, J = 5.6 Гц, 1Н, NН), 4.36 (ддд, J = 11.1, 7.1, 5.6 Гц, 1Н, CH), 3.90 (ддд, J = 14.4, 5.6, 5.6 Гц, 1Н, CH^AN), 3.80 (ддд, J = 14.4, 7.1, 5.6 Гц, 1Н, CH^BN), 3.04 (дд, J = 5.6, 2.6 Гц, 2Н, CH₂CN), 2.54 (с, 3Н, CH₃).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 170.2 (C=NTf), 121.4 (кв, *J* = 320.0 Гц, CF₃), 115.9 (C≡N), 48.0 (CH₂N), 41.8 (CH), 25.8 (CH₂CN), 21.9 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): $\delta = -78.88$.

ИК (микрослой, *v*[~], см⁻¹): 3324 (NH), 3135, 3025, 2952, 2933, 2259 (C≡N), 1711, 1560 (NHC=N), 1430, 1325, 1195, 1139, 1049, 747, 659 (C-Br), 600, 475.

HRMS (ESI): m/z: [M+H]⁺ вычислено для C₇H₉F₃N₃O₂S⁺: 335.962919; найдено: 335.962880.



Масло. 0.15 г., 19 %

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 6.03 (тр, *J* = 5.5 Гц, 1H, NH), 4.18–4.09 (м, 1H, CH), 3.67–3.57 (м, 2H, CH₂N), 2.92 (тр, *J* = 6.05 Гц, 2H, CH₂CN).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 119.3 (кв, *J* = 320.1 Гц, CF₃), 115.3 (C≡N), 49.0 (CH₂NH), 43.1 (CH), 23.4 (CH₂CN).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): $\delta = -77.23$.

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3199 (NH), 2923, 2259 (C≡N), 1723, 1615, 1454, 1440, 1380 (SO₂), 1230 (CF₃), 1197, 1145, 1098, 1067, 1045, 974, 924, 891, 829, 763, 677, 610, 587, 518.

Элементный анализ (%) для C₅H₆F₃N₂O₂S: вычислено: C, 20.35; H, 2.05; N, 9.49; F, 27.08; S, 10.87; найдено: C, 20.13; H, 2.10; N, 9.98; F, 27.18; S, 10.12.

Реакция аллилцианида с трифламидом в системе NBS+THF.

К раствору 1,00 г (6,7 ммоль) трифламида и 0,45 г (6,7 ммоль) аллилцианида в 40 мл ТНF добавили 1,19 г (6,7 ммоль) NBS. Реакцию проводили в течение 24 ч в темноте. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток растворили в 40 мл диэтилового эфира, поместили в холодильник на 1 ч, образовавшийся сукцинимид отфильтровали. Эфирную фракцию выпаривали в вакууме, остаток (~2,21 г) помещали на колонку с силикагелем (0,063-0,2 мм, Acros Organics) и элюировали эфиром:гексаном (1:1), выделяя непрореагировавший трифламид (0,4 г), затем эфиром:гексаном (4:1), получая *N*-(4-(2-бром-3-цианопропокси)бутил)трифторметилсульфонамид **94** (1,16 г, 79%).

N-(4-(2-Бром-3-цианопропокси)бутил)трифторметилсульфонамид, 94

$$\overset{\mathrm{Br}}{\swarrow} \overset{\mathrm{O}}{\leftarrow} (\mathrm{CH}_2)_{4} \mathrm{NHTf}$$

Масло. 1,16 г, 45 %.

¹H ЯМР (400 МГц, CD₃CN): δ = 5.86 (c, 1H, NH), 4.24–4.07 (м, 1H, CH), 3.85–3.72 (м, 1H, CHC*H*^AHO), 3.72–3.61 (м, 1H, CHCH*H*^BO), 3.61–3.37 (м, 4H), 3.36–3.22 (м, 1H), 3.08–3.00 (м, 1H), 1.79–1.55 (м, 4H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): $\delta = 119.7$ (кв, J = 321.3 Гц, CF₃), 116.6 (C=N), 73.0 (CH*C*H₂O), 70.9 (CH₂*C*H₂O), 44.0 (CH), 41.8 (CH₂NH), 27.1 (CH), 26.2 (*C*H₂CH₂), 26.63 (CH₂*C*H₂), 24.6 (*C*H₂C=N).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): $\delta = -77.21$.

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3304, 3221 (NH), 2946, 2876, 2258 (C≡N), 1652, 1452, 1439, 1420, 1373 (SO₂), 1284, 1230 (CF₃), 1192, 1148, 1078, 990, 920, 877, 812, 742, 609, 579, 511.

Элементный анализ (%) для C₉H₁₄F₃N₂O₃S: вычислено: C, 29.44; H, 3.84; N, 7.63; Br, 21.76; найдено: C, 29.90; H, 3.52; N, 7.42; Br, 21.90.

Реакция аллилцианида с трифламидом в системе NBS+CH₂Cl₂.

К раствору 1,00 г (6,7 ммоль) трифламида и 0,45 г (6,7 ммоль) аллилцианида в 40 мл CH_2Cl_2 добавили 1,19 г (6,7 ммоль) NBS. Реакцию проводили в течение 24 ч в темноте. Затем растворитель удалили при пониженном давлении, остаток растворили в 40 мл диэтилового эфира, поместили в холодильник на 1 час и образовавшийся сукцинимид отфильтровали. Эфирную фракцию выпаривали в вакууме, остаток (~2,21 г) помещали на колонку с силикагелем (0,063-0,2 мм, Acros Organics) и элюировали гексаном, получая 3,4-дибромбутаненитрил 83 (0,40 г, 26 %), затем эфир:гексан = 1:1, выделяя непрореагировавший трифламид (0,6 г), затем эфир:гексан (4:1) для получения 3-бром-4-гидроксибутаненитрила 84 (0,20 г, 18 %), и гексан:хлороформ:эфир (1:2:2) для получения *N*-(2-бром-3-цианопропил)трифламида 92 (0,15 г, 19 %) и *N*-(1-бром-3-цианопроп-2-ил)трифторметилсульфонамида 95 (0,10 г, 13 %).



Масло. 0.10 г, 13%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 6.17 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H, NH), 4.23 (квинт, *J* = 6.3 Гц, 1H, CHNH), 3.71 (т, *J* = 6.0 Гц, 2H, CH₂), 3.09 (д, *J* = 5.7 Гц, 2H, CH₂CN).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ: = 119.5 (кв, *J* = 321.0 Гц, CF₃), 115.8 (C≡N), 51.8 (CHN), 33.5 (CH₂), 25.1 (CH₂CN).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): $\delta = -76.8$.

3,4-Дибромбутаненитрил, 96



Масло. 0.60 г, 26 %.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 4.18 (ддд, *J* = 11.8, 6.2, 5.2 Гц, 1Н, CH), 3.94 (дд, *J* = 11.8, 5.2 Гц, 1Н, CH^AH), 3.86 (дд, *J* = 11.8, 6.2 Гц, 1Н, CHH^B), 3.11 (дд, *J* = 17.2, 5.2 Гц, 1Н, CH^AHCN), 3.05 (дд, *J* = 17.2, 6.2 Гц, 1Н, CHH^BCN).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 116.6 (C≡N), 65.4 (CH), 46.1 (CH₂), 24.2 (CH₂C≡N).

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3420, 2957, 2928, 2883, 2257 (C≡N), 2066, 1773, 1723, 1649, 1636, 1625, 1577, 1562, 1546, 1457, 1413, 1379, 1343, 1289, 1198, 1149, 1088, 1060, 1028, 976, 942, 916, 876, 846, 724, 645 (C−Br), 607, 539.

Элементный анализ (%) для C₄H₅Br₂N: вычислено: C, 21.17; H, 2.22; найдено: C, 21.10; H, 2.11.

3-Бромо-4-гидроксибутаненитрил, 97



Масло. 0.20 г, 18 %.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 4.17 (ддд, *J* = 12.1, 6.0, 5.5 Гц, 1Н, CH), 3.93 (дд, *J* = 12.1, 5.5 Гц, 1Н, CH^AH), 3.85 (дд, *J* = 12.1, 6.0 Гц, 1Н, CHH^B), 3.10 (дд, *J* = 17.3, 5.5 Гц, 1Н, CH^AHCN), 3.04 (дд, *J* = 17.3, 6.6 Гц, 1Н, CHH^BCN), 2.59 (ушир. с, 1Н, OH).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 116.7 (C=N), 65.3 (CH₂OH), 46.0 (CH), 24.2 (CH₂C=N).

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3430, 2962, 2928, 2256, 1783, 1725, 1613, 1543, 1453, 1413, 1380, 1350, 1285, 1228, 1198, 1148, 1087, 1058, 1029, 976, 944, 917, 863, 822, 727, 672, 645, 608, 580, 537, 512.

Элементный анализ (%) для C₄H₆BrNO: вычислено: C, 29.20; H, 3.40; Br, 48.00; N, 9.51; найдено: C, 29.29; H, 3.69; Br, 48.72; N, 8.54.

СУЛЬФОНАМИДИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СИЛАНОВ

Реакция трифламида с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном в системе (*t*-BuOCl + NaI)

К раствору трифламида (1 г, 6,8 ммоль) добавляли по каплям *t*-BuOCl (2,3 мл, 20. 4 ммоль), NaI (3,06 г, 20,4 ммоль) и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана (1,54 мл, 6,8 ммоль) в MeCN (50 мл) при -30 °C. Смесь перемешивали в течение 24 ч в атмосфере аргона в темноте, затем сконцентрировали на роторном испарителе, остаток обработали водным Na2S2O3 (80 мл), экстрагировали эфиром (80 мл), экстракт высушили над CaCl₂, растворитель удалили, получив ~1.9 г остатка, который последовательно элюировали на колонке с крупнозернистом силикагелем сначала гексаном, затем смесью гексан : диэтиловый эфир (4:1) с получением 6-иодо-3-(трифламидометил)-4-трифлил-1,4,2,7-оксазадисилепана **99** (0. 1 г, 5%) и 2,2,4,4-тетраметил-6,8-бис(трифлил)-3-окса-6,8-диаза-2,4-дисилабицикло[3.2.2]нонан **100** (1,45 г, 89%). Аналитически чистые образцы были получены кристаллизацией из гексана. В следовых количествах образовались продукты **101** и **102**.

6-Иодо-3-(трифламидометил)-4-трифлил-1,4,2,7-оксазадисилепан, 99



Белые кристаллы, т. пл. 121.8 °С. 0. 1 г, 5%

¹Н ЯМР (400 МГц CDCl₃): δ = 4.94 (ушир. с, 1H, NH), 4.27 (д, 1H, *J* = 15.8 Гц, CH₂N), 3.65 (ддд, 1H, *J* = 13.1, 12.6, 8.1 Гц, CHI), 3.55 (дд, 1H, *J* = 12.5, 3.4 Гц, CH₂NH); 3.46 (дд, 2H, *J* = 15.8, 12.5 Гц); 3.30 (дд, 1H, *J* = 12.5, 3.1 Гц, CH₂N), 0.47 (с, 3H, CH₃), 0.36 (с, 3H, CH₃), 0.34 (с, 3H, CH₃), 0.27 (с, 3H, CH₃).

¹³С ЯМР (100 МГц CDCl₃): δ = 121.7 (кв, *J* = 320.9 Гц, CF₃), 121.6 (кв, *J* = 320.8 Гц, CF₃), 51.8 (CHN), 49.6 (CH₂N), 41.9 (CH₂NH); 29.7 (CHI), 1.12, 0.02, -1.1, -1.4 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): $\delta = -76.64, -73.91$.

²⁹Si ЯМР (79.5 МГц, CDCl₃): δ = 127.40. ИК (KBr, ν, cm⁻¹): 3357, 2961, 2921, 2068, 1635, 1507, 1440, 1383, 1321, 1265, 1227, 1192, 1141, 1071, 1043, 1003, 959, 917, 876, 833, 803, 730, 710, 611, 511, 436.
Элементный анализ (%) для C₁₀H₁₉F₆IN₂O₅S₂Si₂: вычислено: C, 19.74; H, 3.15; N, 4.60; Si, 9.23; F, 18.73; S, 10.54; найдено: C, 19.43; H, 3.11; N, 4.51; Si, 9.30; F, 18.60; S, 10.41.

2,2,4,4-Тетраметил-6,8-бис(трифлил)-3-окса-6,8-диаза-2,4-дисилабицикло[3.2.2]нонан,



Бесцветные кристаллы, т. пл. 119.7°С (кристализованны из гексана). 1,45 г, 89%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃) : δ = 4.05 (дд, 1H, *J* = 12.2; 4.5 Гц, CH); 3.92 (д, 1H, *J* = 12.0 Гц, CH₂); 3.60 (д, 1H, *J* = 4.5 Гц, CH₂); 0.37 (с, 3H, CH₃); 0.30 (с, 3H, CH₃).

¹³С ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 120.5 (кв, CF₃, *J* = 324.9 Гц), 48.4 (CHN); 46.5 (CH₂N), -0.88 (CH₃); -1.5 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ = -72.98.

²⁹Si ЯМР (97.5 МГц, CDCl₃): δ = 12.68.

ИК (КВг, v, см⁻¹): 2964, 2898, 2857, 1636, 1559, 1540, 1508, 1430, 1389, 1316, 1262, 1229, 1190, 1148, 1094, 1040, 960, 833, 802, 730, 661, 597, 541, 450.

Элементный анализ (%) для C₁₀H₁₈F₆N₂O₅S₂Si₂: вычислено: C, 32.42; H, 5.44; Si, 16.84, найдено: C, 31.80; H, 5.04, Si, 16.03.



1-(2-Хлор-1-иодоэтил)-1,1,3,3-тетраметил-3-винилдисилоксан, 101

Жидкость.

¹Н ЯМР (100 МГц, CDCl₃): $\delta = 6.13$ (дд, 1Н, J = 20.1, 14.9 =CH-); 5.97 (дд, 1Н, J = 14.9, 4.1 Гц, =CH₂), 5.75 (дд, 1Н, J = 20.1, 4.1 Гц, =CH₂); 3.97 (дд, 1Н, J = 12.0, 5.1 Гц; CH₂Cl); 3.82 (дд, 1Н, J = 12.0, 9.9 Гц, CHI); 3.33 (дд, 1Н, J = 9.9, 5.1 Гц; CH₂Cl); 0.34 (с, 3H, CH₃), 0.33 (с, 3H, CH₃), 0.19 (с, 3H, CH₃), 0.18 (с, 3H, CH₃).

¹³C ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 138.8 (=CH-), 132.4 (=CH₂), 48.2 (CH₂Cl), 20.1 (CHI), 1.3 (CH₃), 0.3 (CH₃), 0.0 (CH₃), -0.3 (CH₃).

²⁹Si ЯМР (79.5 МГц, CDCl₃): δ = 3.66.

ИК (плёнка, v, см⁻¹): 3050, 3003, 2958, 2901, 2853, 1919, 1830, 1740, 1653, 1517, 1455, 1407, 1294, 1257, 1071, 958, 837, 796, 704, 624, 518, 458.

Элементный анализ (%) для C₈H₁₈ClIOSi₂: вычислено: C, 27.55; H, 5.20; Si, 16.11; найдено: C, 27.44; H, 5.23; Si, 16.41.

1,3-Бис(2-хлор-1-иодоэтил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, 102



Масло.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 4.05-3.92 (м, 1Н), 3.91-3.70 (м, 1Н), 3.48-3.31 (м, 1Н); 0.38, 0.35 (3H, CH₃), 0.29, 0.28 (3H, CH₃).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 48.1 (CH₂Cl) 20.0 (CHI), 1.1, 0.48, -0.18, -0.41 (CH₃).

²⁹Si ЯМР (79.5 МГц, CDCl₃): δ = 5.21.

ИК (плёнка, v, см⁻¹): 3050, 2960, 2900, 2498, 2098, 2051, 1946, 1727, 1595, 1398, 1295, 1259, 1229, 1193, 1137, 1073, 1051, 962, 835, 799, 700, 594, 562, 502.

Элементный анализ (%) для C₈H₁₈Cl₂I₂OSi₂: вычислено: C, 18.80; H, 3.55; Si, 10.99, найдено: C, 18.21; H, 3.51; Si, 10.59.

Реакция трифламида с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном в присутствии NBS

К раствору 2,00 г (13,4 ммоль) трифламида и 2,49 г (13,4 ммоль) 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана в MeCN (50 мл) добавили 2,63 г (14,7 ммоль) NBS и оставили на 24 ч в атмосфере аргона в темноте. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток растворили в 45 мл эфира, поместили на 1 ч в холодильник и отфильтровали образовавшийся сукцинимид. Фильтрат выпаривали в вакууме, остаток (~5,96 г) помещали в колонку с кремнеземом и элюировали эфиром, выделяя бис[1-бром-2-*N*-[(трифлил)ацетимидамидо]этил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан **103** (4,4 г, 91%).

Бис{1-бром-2-*N*-[(трифлил)ацетимидамидо]этил}-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, 103



Масло. 4,4 г, 91%.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 7.13 (c, NH, 2H), 4.29–4.17 (м, CH, 2H), 3.50–3.37 (м, CH₂, 4H), 2.53 (c, CH₃, 6H), 0.322, 0.326, 0.317, 0.310 (c, SiCH₃, 12H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 169.7 (C=N), 119.67 (кв, CF₃, J = 318.0 Гц), 45.2 (CH₂), 38.9 (CH), 21.8 (CCH₃), -1.4 (SiCH₃), -1.9 (SiCH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МΓц, CDCl₃): $\delta = -79.79$.

²⁹Si ЯМР (97.5 МГц, CDCl₃): δ = 4.36.

ИК (плёнка, v, см⁻¹): 3172, 3050, 2968, 2892, 2863,2805, 2604, 2495, 2264, 2096, 2050, 1951, 1727, 1594, 1439, 1407, 1384, 1326, 1294, 1258, 1160, 1070, 958, 837, 798, 697, 630, 590, 552, 518.

Элементный анализ (%) для C₁₄H₂₆Br₂F₆N₄O₅S₂Si₂: вычислено: C, 23.21; H, 3.62; Si, 7.75; найдено: C, 22.89; H, 3.12; Si, 8.06.

Реакция 4-нитробензенсульфонамида с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном в присутствии (*t*-BuOCl + NaI).

В системе (*t*-BuOCl + NaI). К раствору 2,00 г (9,9 ммоль) 4-нитробензолсульфонамида (нозиламида) и 2,95 г (19,8 ммоль) NaI в MeCN (70 мл) добавляют 2,27 мл (9,9 ммоль) 1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана, охлаждают до -30 °C и добавляют по каплям 2,28 мл (19,8 ммоль) *t*-BuOCl. Реакцию проводили в течение 24 ч в атмосфере аргона в темноте. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток растворили в эфире (80 мл) и обработали 10%-ным раствором $Na_2S_2O_3$. Экстракт высушили над CaCl₂, растворитель удалили в вакууме. Остаток (~4,00 г) растворяли в эфире и очищали колоночной хроматографией, элюируя эфиром:гексаном = 1:1, получая бис-(*N*-нозил-2-азиридинил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, **104** (2,6 г, 90%).

Бис-(*N*-нозил-2-азиридинил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, 104



Бесцветные кристаллы, т. пл. 147°С (кристаллизованны из гексана). 2,6 г, 90%

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 8.40 (д, =CH, *J* = 8.9 Гц, 2H), 8.15 (д, *J* = 8.9 Гц, =CH, 2H), 2.68 (дд, *J* = 3.4, 8.2 Гц, CHN, 1H), 2.24-2.05 (м, 2H, CH₂N), 0.059, 0.051, 0.032, 0.017, (с, 6H, CH₃).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): $\delta = 150.7$ (C_p), 144.0 (Si), 129.4 (C_M), 124.3 (C_o), 31.2 (CH₂), 30.0 (CH), -1.2, -1.3, -1.71, -1.76 (CH₃).

²⁹Si ЯМР (79.5 МГц, CDCl₃): $\delta = -111.54$.

ИК (KBr, v, см⁻¹): 3105, 3070, 3041, 3006, 2960, 2925, 2864, 2784, 2064, 1828, 1739, 1696, 1644, 1635, 1617, 1532, 1457, 1403, 1346, 1309, 1257, 1209, 1169, 1084, 957, 898, 846, 797, 746, 689, 665, 607, 543, 460.

Элементный анализ (%) для C₂₀H₂₆N₄O₉S₂Si₂: вычислено: C, 40.94; H, 4.47; Si, 9.57; найдено: C, 40.65; H, 4.34; Si 9.42.

Реакция нозиламида с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном в присутствии NBS.

К раствору 1,00 г (4,9 ммоль) нозиламида и 0,92 г (4,9 ммоль) 1,1,3,3-тетраметил-1,3дивинилдисилоксана в MeCN (50 мл) добавляют 0,97 г (5,4 ммоль) NBS и выдерживают 24 ч в атмосфере аргона в темноте. Растворитель удалили, остаток растворили в эфире (45 мл) и поместили в холодильник на 1 ч. Образовавшийся сукцинимид отфильтровали, фильтрат выпарили в вакууме, остаток (~2.59 г) очистили колоночной хроматографией с использованием эфира в качестве элюента для получения *N*-(2-бром-2-(1,1,3,3-тетраметил-3-винилдисилоксанил)этил)-*N*'-(нозил)ацетимидамида **105**, (2 г, 80%).

N-(2-Бромо-2-(1,1,3,3-тетраметил-3-винилдисилоксанил)этил)-N'-

(нозил)ацетимидамид, 105



Масло. 2 г, 80%

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 7.96 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 7.73 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 7.05 (с, NH, 1H), 5.77 (дд, 1H, *J* = 20.2, 14.9, =CH-), 5.59 (дд, 1H, *J* = 14.9; 3.5 Гц, =CH₂), 5.40 (дд, 1H, *J* = 20.2, 3.5 Гц, =CH₂), 3.59–3.39 (м, CH, 1H), 3.18–3.06 (м, CH₂, 2H), 2.05 (с, CH₃, 1H), -0.13, -0.14, -0.20, -0.21 (12H, SiCH₃).

¹³C ЯМР (100 МΓц, CD₃CN) δ = 167.6 (C=N), 150.3 (C_p), 139.6 (Si), 132.8 (=CH₂), 128.3 (C_o), 125.1 (=CH), 124.9 (C_M), 45.3 (CH₂NH), 40.8 (CHBr), 21.1 (CH₃), 0.6, 0.4, -1.0, -1.4 (SiCH₃).

²⁹Si ЯМР (CD₃CN, δ, м. д.): –110.76.

ИК (плёнка, v, см⁻¹): 3252, 3104, 3051, 3012, 2960, 2898, 2873, 2770, 2703, 2671, 2634, 2061, 1945, 1696, 1647, 1612, 1534, 1478, 1406, 1387, 1351, 1313, 1260, 1183, 1102, 1050, 1005, 960, 841, 800, 741, 706, 683, 606, 589, 538, 461.

Элементный анализ (%) для C₁₆H₂₆BrN₃O₅SSi₂: вычислено: C, 37.79; H, 5.15; Si, 11.05; найдено: C, 37.89; H, 5.10; Si, 10.99.

Реакция метансульфонамида с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном в присутствии *t*-BuOCl + NaI

К раствору 1,00 г (10,5 ммоль) метансульфонамида и 4,72 г (31,5 ммоль) NaI в MeCN (50 мл) добавили 2,41 мл (10,5 ммоль) 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана, смесь охладили до -30 °C и по каплям добавили 3,60 мл (31,5 ммоль) *t*-BuOCl. Смесь перемешивали в течение 24 ч в атмосфере аргона в темноте. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток растворили в эфире (80 мл) и обработали 10%-ным раствором Na₂S₂O₃. Экстракт высушили над CaCl₂, растворитель удалили в вакууме, остаток (~1,63 г) растворили в эфире и разделили колоночной хроматографией. Из гексанового элюата был получен силоксан **102**, из элюата эфир:гексан (1:4) был выделен непрореагировавший метансульфонамид (~0,6 г).

Реакция метансульфонамида с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном в присутствии NBS

К раствору 1,00 г (10,5 ммоль) метансульфонамида и 1,95 г (10,5 ммоль) 1,1,3,3тетраметил-1,3-дивинилдисилоксан в MeCN (30 мл) добавили 1,96 г (11,0 ммоль) NBS и оставили на 24 ч под аргоном в темноте. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток растворили в эфире (45 мл), выдержали в течение 1 ч в холодильнике и отфильтровали образовавшийся сукцинимид. Фильтрат выпаривали, остаток (~1,67 г) элюировали с кремнеземной колонки эфиром:гексаном (1:3) с получением 1-(1,2дибромэтил)-1,1,3,3-тетраметил-3-винилдисилоксана, **106** (0,1 г, 6%).

1-(1,2-Дибромэтил)-1,1,3,3-тетраметил-3-винилдисилоксан, 106



Масло. 0,1 г, 6%

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 6.15-6.07 (м, 1H); 6.01-5.95 (м, 1H); 5.80-5.70 (м, 1H); 4.11-3.98 (м, 1H); 3.73-3.63 (м, 1H); 3.48-3.39 (м, 1H); 0.30, 0.28 (с, 6H, CH₃); 0.18, 0.19 (с, 6H, CH₃). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 138.6 (=CH-); 132.5 (=CH₂); 42.8 (CHBr); 36.0 (CH₂Br); 1.26 (CH₃); 0.31 (CH₃); -0.42 (CH₃); -1.41 (CH₃).

²⁹Si ЯМР (79.5 МГц, CDCl₃): δ = -0.99.

ИК (плёнка, v, см⁻¹): 3050, 3009, 2959, 2902, 1918, 1594, 1407, 1258, 1214, 1052, 958, 837, 797, 705, 631, 609, 522.

Элементный анализ (%) для C₈H₁₈Br₂OSi₂: вычислено: C, 27.75; H, 5.24; Si, 16.22; найдено: C, 27.89; H, 5.00; Si, 16.01.

Реакция трифламида с (аллилокси)триметилсиланом

К раствору 2 г трифламида (13,4 ммоль) в MeCN (50 мл) добавляют (аллилокси)триметилсилан (1,74 г, 2,22 мл, 13,4 ммоль) и 2,63 г (14,8 ммоль) NBS и перемешивают на магнитной мешалке в течение 24 ч при комнатной температуре. После завершения процесса растворитель отгоняли на роторном испарителе. Остаток (7,39 г) обрабатывали эфиром, осажденный сукцинимид отфильтровывали, эфир удаляли, а вязкий маслянистый остаток разделяли колоночной хроматографией, используя в качестве элюентов гексан, эфир-гексан 1:1 и эфир. Из элюата эфир-гексан 1:1 был получен 3-бромметил-4-трифлил-5-(трифламидометил)морфолин **110** (2 г, 67 %). Из эфирного элюата был выделен *N*-{2-[(1-бром-3-гидроксипропил)амино]проп-1-ен-1-ил}трифламид **111** (1,4 г, 32 %).

3-Бромметил-4-трифлил-5-(трифламидометил)морфолин, 110



Масло. 2 г, 67 %

¹Н ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 5.80 (с, NH, 1H), 4.25 – 3.70 (м, 8H), 3.69 – 3.55 (м, 2H).

¹³С ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 64.2 (CH₂O), 62.1 (CH₂O), 56.0 (CH), 51.8 (CH), 47.2 (CH₂NH), 31.9 (CH₂Br).

¹⁹ F ЯМР (CDCl₃ δ, м. д.): -76.9, -77.3.

ИК (плёнка, v, см⁻¹): 3286, 3099, 2980, 2930, 1540, 1514, 1390, 1375, 1127, 1180, 1139, 1078, 1040, 1000, 918.

Элементный анализ (%) для C₈H₁₁BrF₆N₂O₅S₂: вычислено: C, 20.31; H, 2.34; N, 5.92; найдено: 20.44; H, 2.28; N, 5.76.

N-{2-[(1-Бром-3-гидроксипропил)амино]проп-1-ен-1-ил}трифламид, 111



Масло. 1,4 г, 32 %

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 6.84 (ушир. с, NH, 1H), 4.27 (д.тр, *J* = 9.9, 5.2 Гц, CH, 1H), 3.97 – 3.82 (м, 2CH₂, 4H), 2.54 (с, CH₃, 3H), 1.26 (OH).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 169.9 (C=N), 119. 5 (кв, CF₃, J = 319.5 Гц), 64.7 (CH₂OH), 50.9 (CHBr), 46.1 (CH₂), 21.9 (CH₃),

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ = -78.83.

ИК (плёнка, v, см⁻¹): 3466, 3329, 3124, 2952, 1712, 1598, 1554, 1431. 1353, 1322, 1215, 1195, 1140, 1045, 776, 660, 601.

Элементный анализ (%) для C₇H₁₂BrF₃N₂O₃S: вычислено: C, 24.64; H, 3.55; Br, 23.42; F, 16.71; N, 8.21; S, 9.40; найдено: C, 24.31; H, 3.70; Br, 23.08; F, 16.46; N, 8.11; S, 9.46.

Реакция трифламида с триметокси(винил)силаном и NBS

Реакцию трифламида (0,5 г, 3,3 ммоль) с триметокси(винил)силаном (0,49 мл, 3,3 ммоль) и NBS (0,61 г) проводили и обрабатывали, как указано выше, с получением *N*-(2-бром-2-(триметоксисилил)этил)-*N'*-((трифторметил)сульфонил)ацетимидамида **112** (1,1 г, 80%).

N-(2-Бромо-2-(триметоксисилил)этил)-*N*'-((трифторметил)сульфонил)-

ацетимидамид, 112



Масло. 1,1 г, 80%

¹H ЯМР (400 МГц, CD₃CN): δ = 7.86 (c, NH, 1H), 4.10 – 3.40 (м, 12H), 2.42 (c, CH₃, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 168.8 (C=N), 119. 4 (кв, CF₃, J = 320.0 Гц), 51.9 (CH₃O), 45.3 (CH₂N), 29.6 (CHBr), 22.2 (CH₃C=N).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ = -77.3.

Элементный анализ (%) для C₈H₁₁BrF₆N₂O₅S₂: вычислено: C, 20.31; H, 2.34; N, 5.92; найдено: C, 20.44; H, 2.28; N, 5.76.

Реакция трифламида с трис(2-метоксиэтокси)винилсиланом в присутствии NBS

К раствору 2 г трифламида (13,4 ммоль) в MeCN (50 мл) добавляют 3,19 г трис(2метоксиэтокси)винилсилана (3,08 мл, 13,4 ммоль) и 2,63 г NBS (14,8 ммоль) и перемешивают в течение 24 ч при комнатной температуре. После завершения растворитель удалили на роторном испарителе, к остатку (7,81 г) добавили эфир, осажденный сукцинимид отфильтровали, эфир удалили и вязкий остаток очистили на колонке с кремнеземом, элюируя гексаном, эфир-гексаном 1:1 и эфиром. Из элюата эфиргексан 1:1 был получен 6-бром-2,5,7,10-тетраоксаундекан **113** (2,57 г, 80 %).

6-Бромо-2,5,7,10-тетраоксаундекан, 113



Жидкость. 2,57 г, 80 %

¹Н ЯМР (400 МГц, CD₃CN): δ = 4.80 (т, *J* = 5.5 Гц, 1Н), 3.79 (д.тр, *J* = 10.8, 4.6 Гц, 2H), 3.69 (д.тр, *J* = 11.0, 4.7 Гц, 2H), 3.55 (т, *J* = 4.7 Гц, 4H), 3.69 (д, *J* = 5.5 Гц, 2H), 3.37 (с, 2CH₃, 6H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 101.8 (OCHO), 71.7 (2CH₂OCH3), 65.6 (2CHOCH₂), 59.0 (2CH₃), 31.3 (CH₂Br).

ИК (плёнка, v, см⁻¹): 2926, 2881, 2821, 2735, 1455, 1346, 1292, 1244, 1196, 1126, 1072, 988, 847, 682. ИК: 2976, 2926, 2881, 2821, 2735, 1738, 1455, 1427, 1346, 1292, 1244, 1196, 1126, 1072, 988, 847, 682.

Элементный анализ (%) для C₈H₁₇BrO₄: вычислено: C, 37.37; H, 6.66; Br, 31.08; найдено: C, 36.40, H, 6.95, Br, 27.91.

ЦИКЛИЗАЦИЯ АЗОТ-СОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ТРИФЛАМИДИРОВАНИЯ В ГЕТЕРОЦИКЛЫ ПОСРЕДСТВОМ ИХ ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЯ КАРБОНАТОМ КАЛИЯ

К (Z)-N-(2-бром-2-циклогексилэтил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетимидамиду 14 (220 мг, 0,58 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавили двукратный эквивалент прокаленного карбоната калия (160 мг, 1,16 ммоль). Перемешивали раствор в течение 24 часов при комнатной температуре в воздушной атмосфере. Отфильтровали избыток поташа и образовавшийся бромид калия на фильтровальной бумаге, отогнали ацетонитрил из отфильтрованной реакционной смеси. В остатке – продукт реакции дегидрогалогенирования 5-циклогексил-2-метил-1-((трифторметил)сульфонил)-4,5дигидро-1*H*-имидазол **114** (164 мг, 95%).

5-Циклогексил-2-метил-1-((трифторметил)сульфонил)-4,5-дигидро-1Н-имидазол, 114



Белые кристаллы. Т. пл. 106°С.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 4.18 (д, CH₂, *J* = 13.5 Гц, 1Н), 3.63 (тр.д, CH₂, *J* = 12.3, 11.6, 3.1 Гц, 1Н), 3.11 (дд, CH-N, *J* = 13.6, 4.2 Гц, 1Н), 2.11 – 2.02 (м, CH₃, 3H), 2.00 – 1.91 (м, цикло-C₆H₁₁, 1H), 1.89 – 1.65 (м, цикло-C₆H₁₁, 6H), 1.37 – 1.23 (м, цикло-C₆H₁₁, 1H), 1.23 – 1.14 (м, цикло-C₆H₁₁, 1H), 1.18 – 1.02 (м, 1H), 1.02 – 0.79 (м, цикло-C₆H₁₁, 1H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃) 61.12 (CH₂-N), 46.47 (CH-N), 38.85 (CH), 31.50 (CH₂, 2C), 30.26 (CH₂), 28.15 (CH₃), 25.54 (CH₂, 2C).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ= -75.9.

ИК (КВг, v, см⁻¹): 2934, 2859, 2676, 1452, 1395, 1230, 1193, 1136, 1104, 1076, 1047.

Элементный анализ (%) для: C₁₁H₁₇F₃N₂O₂S: вычислено: C, 44.29; H, 5.74; F, 19.11; N, 9.39; O, 10.73; S, 10.75, найдено: C, 45.22; H, 5.39; F, 19.72; N, 8.89; S, 10.52.

Процедуры получения соединений 115-119 из амидинов 35, 37-39, 42 аналогичны вышеописанным.

5-(Гекс-5-ен-1-ил)-2-метил-1-(трифторметилсульфонил)-4,5-дигидро-1Н-имидазол, 115



Масло. 0.14 г, 93%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ= 5.77 (д.д.тр, *J* = 16.9, 10.2, 6.6 Гц, CH= 1H), 5.06–4.90 (м, CH₂, 2H), 4.43–4.21 (м, CH, 1H), 3.99–3.88 (м, C*H*^{*A*}H-N, 1H), 3.67–3.59 (м, CHH^{*B*}-N, 1H), 2.25 (с, CH₃, 3H), 1.47–0.69 (м, CH₂, 8H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 153.7 (C=N), 138.3 (CH=), 121.7 (кв, CF₃, *J* = 320.0 Гц), 114.9 (CH₂=), 62.2 (CH₂N), 58.6 (CHN), 35.2 (CH₂) 33.4 (CH₂), 28.4 (CH₂), 23.1(CH₂), 16.6 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ= -75.06.

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3077, 2930, 2861, 1717, 1668, 1549, 1436, 1403, 1207, 1159, 1095, 996, 934, 769, 626.

Элементный анализ (%) для C₁₁H₁₇F₃N₂O₂S: вычислено: C, 44.29; H, 5.74; F, 19.11; N, 9.39; S, 10.75; найдено: C, 44.11; H, 5.63; F, 19.27; N, 9.51; S, 10.88.

5-(Бут-3-ен-1-ил)-2-метил-1-(трифторметилсульфонил)-4,5-дигидро-1Н-имидазол, 116



Масло.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 5.83-5.71 (м, 1H, =CH), 5.14-4.93 (м, 2H, =CH2), 4.38-4.30 (м, CHBr, 1H), 3.99-3.89 (м, C**H**H, 1H), 3.70-3.61 (м, CH**H**, 1H), 2.25 (с, 3H, CH₃), 2.24-1.98 (м, 2CH₂, 4H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ = 153.7 (C=N), 136.5 (=CH), 119.9 (кв, *J* = 323.9 Гц, CF₃), 115.0 (=CH₂), 61.6 (CHBr), 58.6 (CH₂N), 34.4 (CH₂), 28.0 (CH₂), 16.6 (CH₃). ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃) δ = -74.9.

ИК (плёнка, v, см): 1732, 1499, 1445, 1324, 1220, 1216, 1199, 1022, 1000.

HRMS (ESI): m/z вычислено для $[M+H]^+$ C₉H₁₄F₃N₂O₂S: 271.0728; найдено: 271.07309.

N-(2-((Трифторметил)сульфонамидо)циклопент-3-ен-1-ил)-*N*'-(трифторметилсульфонил)ацетимидамид, 117



Масло. 0.24 г, 97%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 6.09–5.99 (м, =CH, 1H), 5.83–5.75 (м, =CH, 1H), 5.18 (д, J = 8.0 Гц, CH, 1H), 4.74 (тр, J = 7.8 Гц, CH, 1H), 2.84 (дд, J = 17.8, 7.5 Гц, CH^AH, 1H), 2.61 (д, J = 17.8 Гц, CHH^B, 1H), 2.23 (с, CH₃, 3H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 151.1 (C=N), 136.1 (=CH), 128.5 (=CH), 120.5 (кв, CF₃, J = 322.1 Гц), 72.0 (CH), 68.7 (CH), 39.5 (CH₂), 16.5 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ= -75.7.

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 2929, 1709, 1667, 1563, 1403, 1386, 1204, 1162, 1095, 947, 622.

Элементный анализ (%) для C₈H₉F₃N₂O₂S: вычислено: C, 37.80; H, 3.57; N, 11.02; найдено: C, 37.94; H, 3.45; N, 11.33.

N-(2-Бромциклогекс-3-ен-1-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид, 118



Белые кристаллы. Т.пл. 114 °С. 3.23 г., 69%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ= 6.50 (c, NH, 1H), 6.07–5.93 (м, =CH, 1H), 5.59–5.50 (м, =CH, 1H), 4.87–4.72 (м, CHBr, 1H), 4.29–4.13 (м, CHN, 1H), 2.50 (c, CH₃, 3H), 2.28–2.06 (м, 2CH₂, 4H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 168.8 (C=N), 131.8 (=CH), 122.5 (=CH), 118.9 (кв, CF₃, *J* = 320.0 Гц), 55.7 (CHN), 48.6 (CHBr), 30.0 (CH₂), 24.1 (CH₂), 21.8 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ= -79.43.

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3316, 3120, 3038, 2926, 2852, 1713, 1549, 1439, 1354, 1323, 1214, 1192, 1137, 1049, 780, 648.

HRMS (ESI): m/z вычислено для C₉H₁₃BrF₃N₂O₂S⁺: 269,05716 [M+H]⁺ ; найдено: 269,05737.

N-(2-Бромциклогекс-4-ен-1-ил)-N'-(трифторметилсульфонил)ацетимидамид, 119



Масло. 0.11 г, 91%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ= 6.08–5.94 (м, 2=CH, 2H), 4.42 (дд, *J* = 11.9, 5.2 Гц, CH, 1H), 4.35 (д, *J* = 8.6 Гц, CH, 1H), 2.25 (д, *J* = 2.5 Гц, CH₃, 3H), 2.17–2.07 (м, CH₂, 1H), 2.02–1.89 (м, CH₂, 1H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 151.5 (C=N), 130.3 (=CH), 124.0 (=CH), 121.8 (kb, CF₃, J = 320.0 Γц), 62.5 (CH), 61.3 (CH), 25.8 (CH₂), 21.4 (CH₂), 16.2 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ=–78.85.

ИК (микрослой): v~= 3039, 2930, 2851, 2234, 1716, 1667, 1555, 1403, 1305, 1211, 1197, 1163, 1092, 973, 921, 735, 626 см⁻¹.

HRMS (ESI): m/z: рассчтиано для C₉H₁₁F₃N₂O₂S⁺: 269,05716 [M+H]⁺; найдено: 269,0578.

N-(2-((Трифторметил)сульфонамидо)окт-7-ен-1-ил)ацетамид, 120



Масло.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ= 7.17 (д, *J* = 8.3 Гц, NHTf, 1H), 6.27 (тр, *J* = 5.6 Гц, NHAc, 1H), 5.84–5.68 (м, =CH, 1H), 5.06–4.89 (м, =CH₂, 2H), 3.75–4.30 (м, CHCH₂, 3H), 2.02 (с, CH₃, 3H), 1.66–1.32 (м, 4CH₂, 8H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 172.3 (C=O), 138.4 (CH=), 120.2 (кв, CF₃, *J* = 320.0 Гц), 114.8 (CH₂=), 56.7 (CHN), 43.5 (CH₂N), 33.4 (CH₂) 33.1 (CH₂), 28.4 (CH₂), 24.9(CH₂), 23.1 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ= -77.39.

N-(2-Бромциклогекс-3-ен-1-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид, 121



Масло.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ= 6.72 (ушир. д, *J* = 4.6 Гц, NHTf, 1H), 6.01 (ушир. с, NHAc, 1H), 5.97–5.93 (м, =CH, 1H), 5.60–5.51 (м, =CH, 1H), 4.72–4.57 (м, CHN, 1H), 4.01–3.83 (м, CH, 1H), 2.32–2.12 (м, 2CH₂, 4H), 2.04 (с, CH₃, 3H).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ= 172. 1 (C=O), 131.6 (=CH), 124.6 (=CH), 120.4 (кв, CF₃, *J* = 319.1 Гц), 54.2 (CH), 47.8 (CH), 25.2 (CH₂), 23.2 (CH₂), 22.8 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ= -79.43.

Циклизация N-(4-(2-бром-2-фенилэтокси)бутил)-1,1,1-трифторметилсульфонамида под действием К₂CO₃

К *N*-(4-(2-бром-2-фенилэтокси)бутил)-1,1,1-трифторметилсульфонамиду **16** (250 мг, 0,62 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавили двукратный эквивалент прокаленного карбоната калия (171 мг, 1,24 ммоль). Перемешивали раствор в течение 24 часов при комнатной температуре в воздушной атмосфере. Отфильтровали избыток поташа и образовавшийся бромид калия на фильтровальной бумаге, отогнали ацетонитрил из отфильтрованной реакционной смеси. В остатке – продукт реакции дегидрогалогенирования 3-фенил-4-((трифторметил)сульфонил)-1,4-оксазокан **122** (196 мг, 98%).

3-Фенил-4-((трифторметил)сульфонил)-1,4-оксазокан, 122



Жёлтое масло. 196 мг, 98%

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 7.43–7.28 (м, Ph, 5H), 4.47 (дд, CH(O), *J* = 8.5, 4.1 Гц, 1H), 3.54 (дд, CH₂(O), *J* = 10.5, 8.9 Гц, 1H), 3.50-3.33 (м, CH₂N + OCH₂, 3H), 3.23 (тр, *J* = 5.3 Гц, CH₂, 2H), 1.73–1.58 (м, CH₂, 4H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 139.2 (C^{*i*}), 128.8 (C_o), 128.7 (C_p), 126.7 (C_m), 120.5 (KB, J = 323.6 Hz, CF₃), 82.2 (CH(O)), 69.2 (OCH₂), 44.5 (CH₂N), 36.4 (CH₂N), 28.0 (CH₂), 26.8 (CH₂).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ = -77.8.

ИК (плёнка,, v[~], см⁻¹): 3320, 3032, 2927, 2873, 1676, 1598, 1449, 1372, 1229, 1194, 1148, 1072.

Элементный анализ (%) для C₁₃H₁₆F₃NO₃S: вычислено: C, 48.29; H, 4.99; N, 4.33; F, 17.63; S, 9.92; найдено: C, 48.23; H, 4.97; N, 4.29; F, 17.32; S, 9.77.

Циклизация N-(4-(2-(2-бром-1-циклогексил-2-фенилэтокси)бутил)-1,1,1-трифторметилсульфонамида под действием K₂CO₃

N-(4-(2-(2-бром-1-циклогексил-2-фенилэтокси)бутил)-1,1,1-трифторметилсуль-К фонамиду 17 (520 мг, 1,1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавили двукратный эквивалент прокаленного карбоната калия (299 мг, 2,2 ммоль). Перемешивали раствор в течение 24 часов при комнатной температуре в воздушной атмосфере. Отфильтровали избыток поташа и образовавшийся бромид калия на фильтровальной бумаге, отогнали ацетонитрил ИЗ отфильтрованной реакционной смеси. В остатке _ продукт реакции дегидрогалогенирования 2,3-дифенил-4-((трифторметил)сульфонил)-1,4-оксазокан 123 (434 мг, 99%).

2,3-Дифенил-4-((трифторметил)сульфонил)-1,4-оксазокан, 123



Жёлтое масло. 434 мг, 99%

¹H ЯМР (400 МГц, CD₃CN): δ = 7.49–7.41 (м, Ph, 2H), 7.37-7.25 (м, Ph, 8H), 5.20 (д, CHO, *J* = 7.6 Hz, 1H), 4.87 (д, CHN, *J* = 7.5 Hz, 1H), 3.26 (тр, CH₂O, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.86 (д.тр, CH₂N, *J* = 6.8, 1.1 Hz, 2H), 2.55 (c, CH₂, H), 1.47–1.35 (м, CH₂, 2H), 1.32–1.21 (м, CH₂, 2H).

¹³C NMR (100 MΓ_I, CD₃CN): δ = 140.44 (C_i), 140.43 (C_i), 129.7, 129.1, 129.0, 128.9, 128.8, 123.4 (κ_B, *J* = 329.9 Hz, CF₃), 85.6 (CH(O)), 70.4 (CHN), 58.0 (CH₂(O)), 45.8 (CH₂N), 29.9 (CH₂), 27.9 (CH₂).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CD₃CN): δ = -76.6.

ИК (плёнка, v, см⁻¹): 3064, 2938, 2867, 1954, 1890, 1654, 1493, 1244, 1197, 1081.

Процедура получения содинения 124 аналогична вышеописанной.

3-Циклогексил-4-(трифторметилсульфонил)-1,4-оксазокан, 124



Жёлтое масло. 0.38 г, 96%.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 3.79–3.34 (м, 7H), 1.92-1.42 (м, 15H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CD₃CN): δ = 123.7 (кв, *J* = 325.1 Hz, CF₃), 73.2 (CHO), 71.1 (OCH₂), 61.3 (CH₂N), 41.0, 31.1, 28.9, 27.0, 26.2, 26.1, 26.0, 25.9 26.8.

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CD₃CN): δ = -77.7.

ИК (плёнка, v, см⁻¹): 2927, 2856, 1652, 1451, 1374, 1240, 1199, 1151, 1083, 614.

Элементный анализ (%) для C₁₃H₂₂F₃NO₃S: вычислено: C, 47.40; H, 6.73; N, 4.25; найдено: C, 47.36; H, 6.71; N, 4.24.

Реакция N-(2-бром-3-хлорпропил)-N'-

((трифторметил)сульфонил)ацетамидамида с K₂CO₃ в MeCN.

К раствору *N*-(2-бром-3-хлорпропил)-*N*'-((трифторметил)сульфонил)ацетамидамида **82** 0,2 г (0,6 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавили 2-кратный избыток поташа 0,17 г (1,2 ммоль) и перемешивали в течение 4 часов. Выпавший осадок в виде соли отфильтровали, ацетонитрильную фракцию отгоняли при пониженном давлении, получив 0,13 г 5-(хлорметил)-2-метил-1-((трифторметил)сульфонил)-4,5-дигидро-1Н-имидазола **125** в виде бесцветного масла.

5-(Хлорметил)-2-метил-1-((трифторметил)сульфонил)-4,5-дигидро-1Hимидазол, 125



Масло. 0.13 г, 81.3%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 4.64-4.49 (м, 1H, CHN), 4.07 (ддд, *J* = 16.0, 9.3, 1.9 Гц, 1H, CH^AHN), 3.95 (дд, *J* = 16.0, 1.8 Гц, 1H, CHH^BN), 3.73 (дд, *J* = 11.5, 6.1 Гц, 1H, CH^AHCl), 3.67 (дд, *J* = 11.5, 3.1 Гц, 1H, CHH^BCl), 2.29 (ушир. т, *J* = 1.6 Гц, 3H, CH₃).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 153.5 (C=N), 118.64 (кв, *J* = 322.64 Гц, CF₃), 61.0 (CHN), 57.5 (CH₂N), 46.1 (CH₂Cl), 16.3 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ = -74.83.

ИК (микрослой, v⁻, см⁻¹): 2947, 2879, 2856, 2622, 1723, 1676, 1438, 1404, 1388 (SO₂), 1352, 1312, 1283, 1239, 1207 (CF₃), 1157, 1101, 1075, 1058, 1023, 1003, 939, 898, 872, 784, 767, 736, 681, 666, 621, 592, 536, 505.

Элементный анализ (%) для C₆H₈ClF₃N₂O₂S: вычислено: C, 27.23; H, 3.05; F, 21.54; N, 10.59; S, 12.11. Найдено: C, 27.42; H, 3.15; F, 21.67; N, 10.70; S, 12.23.

Реакция N-(2,3-дибромпропил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетамидамида с К₂CO₃ в MeCN.

К раствору амидина **83** 0,16 г (0,4 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавили 2-кратный избыток поташа 0,11 г (0,8 ммоль) и перемешивали в течение 4 часов. Выпавший осадок в виде соли отфильтровали, ацетонитрильную фракцию отгоняли при пониженном давлении, получая 5-(бромметил)-2-метил-1-((трифторметил)сульфонил)-4,5дигидро-1H-имидазол **126** в виде бесцветного масла.

5-(Бромметил)-2-метил-1-((трифторметил)сульфонил)-4,5-дигидро-1Н-имидазол, 126



Масло. 0.11 г, 91.7%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 4.59-4.49 (м, 1H, CHN), 4.07 (ддд, *J* = 16.0, 9.4, 2.1 Гц, 1H, CH^AHN), 3.90 (ддд, *J* = 16.0, 3.3, 2.1 Гц, 1H, CHH^BN), 3.57-3.52 (м, 2H, CH₂), 2.27 (ушир. тр, *J* = 1.6 Гц, 3H, CH₃).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 153.4 (C=N), 121.79 (кв., *J* = 324.2 Гц, CF₃), 60.7 (CHN), 58.5 (CH₂N), 34.7 (CH₂), 16.4 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ = -74.77.

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 2945, 2878, 2606, 1675, 1437, 1404, 1388 (SO₂), 1347, 1305, 1238, 1206 (CF₃), 1156, 1099, 1073, 1054, 1012, 992, 936, 889, 862, 771, 692, 672, 659,641, 613, 590, 574, 535, 477, 416.

Элементный анализ (%) для C₆H₈F₃BrN₂O₂S: вычислено: C, 23.31; H, 2.61; F, 18.44; N, 9.06; S, 10.37.Найдено: C, 23.42; H, 2.71; F, 18.55; N, 9.13; S, 10.42.

Гидролиз 5-(бромметил)-2-метил-1-(трифторметилсульфонил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазола 126

Соединение **126** 0.11 г (0.36 ммоль) гидролизуется до *N*-(3-Бромо-2-(трифторметилсульфонамидо)пропил)ацетамида **127**.

N-(3-Бромо-2-((трифторметил)сульфонамидо)пропил)ацетамид, 127



Масло, 0.10 г, 83.3%.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 7.50 (д, *J* = 7.3 Гц, 1Н, CHN*H*), 6.33 (тр, *J* = 4.8 Гц, 1Н, CH₂N*H*), 3.96 – 3.87 (м, 1Н, C<u>H</u>NH), 3.69 – 3.60 (м, 2Н, C<u>H</u>₂NH), 3.44 (дд, *J* = 10.9, 7.9 Гц, 2H, CH₂), 2.05 (с, 3Н).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 173. 6 (C=O), 121.67 (кв, *J* = 320.94 Гц, CF₃), 56.0 (CHN), 42.5 (CH₂N), 32.7 (CH₂), 22.9 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ = -77.15.

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3352 (NH), 3119 (NH), 2957, 2922, 2853, 2255, 1656 (C=O), 1561, 1547, 1431, 1377 (SO₂), 1324, 1199 (CF₃), 1141, 1052, 984, 909, 735, 651, 614, 476.

Элементный анализ (%) для C₆H₁₀F₃N₂O₃S: вычислено: C, 22.03; H, 3.08; F, 17.42; N, 8.56; S, 9.80. Найдено: C, 22.19; H, 3.22; F, 17.54; N, 8.63; S, 9.91.

Реакция N-(2-бром-3-цианопропил)-N'-(трифлил)ацетимидамида 91 с основанием в ацетонитриле

К раствору амидина **91** (0,27 г, 0,8 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавляют 2-кратный избыток основания (карбонат калия или триэтиламин) и перемешивают в течение 2 ч. Образовавшуюся соль отфильтровывают, ацетонитрильную фракцию отгоняют в вакууме, получая *N*-(3-цианоаллил)-*N'*-(трифторметилсульфонил)ацетимидамид **129** (0,19 г, 93 %).

N-(3-Цианоаллил)-N'-(трифторметил)сульфонилацетимидамид 129

N NH NTf

Масло.

¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 8.66 (ушир. с, 1Н, NH), 6.94 (тр, *J* = 8.0 Гц, 1Н, =CHCN), 5.06 (дд, *J* = 16.0, 7.5 Гц, 1Н, =C*H*), 3.28 (дд, *J* = 7.5, 1.3 Гц, 2Н, CH₂), 2.56 (с, 3Н, CH₃).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 166.9 (C=NTf), 125.4 (=CHCH₂), 119.2 (кв, *J* = 318.8 Гц, CF₃); 117.3 (NC), 104.5 (=*C*HCN); 29.6 (*C*H₂NH); 21.6 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ = -79.01.

ИК (микрослой, v[~], см⁻¹): 3330, 3120 (NH), 3079, 2958, 2929, 2860, 2256 (C≡N), 2230, 1774, 1711, 1680, 1653, 1576, 1541, 1431, 1381 SO₂), 1326, 1267, 1215 (CF₃), 1194, 1140, 1049, 950, 907, 838, 785, 753, 683, 643, 615, 581, 534, 497.

Реакция аллилцианида с трифламидом в системе NBS+MeCN+K₂CO₃

К раствору 1,00 г (6,7 ммоль) трифламида и 0,45 г (6,7 ммоль) аллилцианида в 40 мл CH₃CN добавили 1,19 г (6,7 ммоль) NBS. Реакцию проводили в течение 24 ч в темноте. Затем добавили 1,85 г (13,4 ммоль) K₂CO₃ и перемешивали еще 3 ч. Выпавший осадок отфильтровали, растворитель удалили при пониженном давлении, черный остаток (~2. 43 г) помещали на колонку с силикагелем (0,063-0,2 мм, Acros Organics) и элюировали эфиром:гексаном (4:1), получая *N*-(3-цианопроп-1-ен-1-ил)-*N*'-(трифторметил-сульфонил)ацетимидамид **130** (1,30 г, 75%).

N-(3-Цианопроп-1-ен-1-ил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид, 130



Масло.

¹Н ЯМР (400 МГц, CD₃CN): δ = 7.92 (ушир. с, 1H, NH), 6.48 (д.тр, *J* = 11.1, 6.0 Гц, 1H, =CH), 5.63 (д.тр, *J* = 11.1, 1.4 Гц, 1H, =CH), 4.20 (д.тр, *J* = 6.0, 1.4 Гц, 2H, CH₂CN), 2.40 (с, 3H, CH₃).

¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 171.0 (C=NTf), 148.4 (=CHNH); 121.09 (кв, *J* = 319.2 Гц, CF₃), 116.0 (C=N), 102.5 (=CHCH₂), 43.4 (CH₂); 21.8 (CH₃).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃) δ = -79.03.

ИК (микрослой), *v*[~], см⁻¹: 3323, 3133 (NH), 3082, 2944, 2259 (C=N), 2228, 1772, 1715, 1661, 1588, 1561, 1427, 1384 (SO₂), 1354, 1329, 1279, 1216 (CF₃), 1195, 1141, 1102, 1081, 1068, 1042, 975, 920, 901, 871, 843, 776, 739, 604, 584, 537, 475, 435.

HRMS (ESI): *м/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₇H₈F₃N₃O₂S⁺: 256.036757; найдено: 256.036460.

Реакция *N*-(4-(2-бром-3-цианопропокси)бутил)трифламида 94 с основанием в ацетонитриле

К раствору (0,20 г, 0,05 ммоль) *N*-(4-(2-бром-3-цианопропокси)бутил)трифламида **94** в ацетонитриле (10 мл) добавляют 2-кратный избыток карбоната калия (0,08 г, 0,1 ммоль) и перемешивают в течение 4 часов. Выпавшую соль отфильтровали, ацетонитрильную фракцию отгоняли в вакууме, чтобы получить *N*-(4-((3-цианопроп-1-ен-1ил)окси)бутил)трифламид **131** и *N*-(4-(3-цианолил)окси)бутил)трифламид **132** в соотношении 1:2.

N-(4-(3-Цианопроп-1-ен-1-ил)окси)бутил)трифторметилсульфонамид, 131 N-(4-((3-Цианоаллил)окси)бутил)трифторметилсульфонамид, 132



Масло.

¹Н ЯМР (400 МГц, CD₃CN): δ = 6.74 (соед. **131**; д.тр, *J* = 16.2, 3.8 Гц, 1Н, =CHO), 6.57 (соед. **132**; д.тр, *J* = 11.3, 5.6 Гц, 1Н, =CHCH₂O), 5.87 (соед. **132**; ушир. с, 1Н, NН), 5.64 (соед. **131**; д, *J* = 16.2, 1Н, CH₂CH=CHO), 5.51 (соед. **132**; д, *J* = 11.3, 1Н, NCCH=), 5.45 (соед. **131**; ушир. с, 1Н, NН), 4.38–4.26 (соед. **132**; м, 2Н, OCH₂CH₂), 4.18–4.09 (соед. **131**; м, 2Н, OCH₂CH₂), 3.64–3.25 (соед. **131**, соед. **132**; м), 1.90 – 1.60 (соед. **131**, соед. **132**; м).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): δ = 150.2, 149.6 (OCH=); 118.6, 118.2 (C=N); 101.1, 100.2 (=CH); 70.9, 70.7, 69.4, 69.1 (OCH₂); 44.3, 44.2 (CH₂NH); 27.57, 27.50, 26.67, 26.50.

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃): δ = -77.18.

Элементный анализ (%) для C₉H₁₃F₃N₂O₃S: вычислено: C, 37.76; H, 4.58; F, 19.91; N, 9.79; S, 11.20; найдено: C, 39.02; H, 4.95; F, 21.71; N, 9.02; S, 11.90.

Выводы

- Окислительное сульфонамидирование связи С=С в линейных и циклических алкенах, диенах и триенах является эффективным методом синтеза амидинов, вицинальных диаминопроизводных, галогенаминопроизводных, пирролидинов, имидазолинов и биядерных гетероциклов, содержащих сульфонамидную группу.
- Реакция трифламида с производными стирола в ацетонитриле в присутствии NBS приводит к образованию вицинальных диаминов, содержащих две различные амидные группы – ацетамидную и трифламидную.
- 3) Впервые изучены реакции сульфонамидирования 1,1,3,3-тетраметил-1,3дивинилдисилоксана трифламидом и аренсульфонамидами и установлена зависимость их направления от выбора окислителя. В присутствии t-BuOCl дивинилдисилоксан с трифламидом формирует 1,4,2,7-оксазадисилепан 3-окса-6,8-диаза-2,4-И дисилабицикло[3.2.2]нонан, а с нозиламидом – продукт диазиридинирования. В то же время, при использовании NBS, в реакциях с дивинилдисилоксаном и винилсиланами продуктами являются *N*-сульфонилацетамидины. Взаимодействие с (аллилокси)триметилсиланом протекает через десилилирования стадии И гетероциклизации с образованием структуры, содержащей морфолиновый фрагмент.
- Изучено трифламидирование аллилпроизводных в присутствии NIS и NBS в ацетонитриле с образованием ацетамидинов, содержащих в своем составе два атома галогена, в том числе, различных.
- 5) Окислительное трифламидирование диенов в присутствии NBS в ацетонитриле протекает как 1,2- или 1,4-присоединение с образованием ацетамидинов с высокими выходами. Циклододека-1,5,9-триен в присутствии *t*-BuOCl+NaI приводит к продукту иодтрифламидирования и гетероциклизации – 2,9-дииод-13-(трифторметилсульфонил)-13-азабицикло[8.2.1]тридец-5-ена.
- 6) Показан первый пример окислительного сульфонамидирования камфена, определены закономерности протекания реакции в зависимости от выбора сульфонамида и окислителя. В присутствии NBS образуются продукты бромамидирования или ацетамидины. Реакции сопровождаются перегруппировкой камфенового каркаса. Напротив, в реакциях в присутствии NIS перегруппировки не происходит и образуются исключительно ацетамидины.
- Дегидробромирование бромзамещенных ацетамидинов в присутствии оснований приводит к образованию соответствующих имидазолинов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- NBS *N*-бромсукцинимид
- NIS *N*-иодсукцинимид
- ТГФ, ТНF тетрагидрофуран
- ДМСО диметилсульфоксид
- rt комнатная температура
- cat. катализатор
- Nu нуклеофил
- HRMS масс-спектрометрия высокого разрешения
- Рис. рисунок
- м. д. миллионная доля
- ушир. уширенный
- с. синглет
- д. дублет
- дд. дублет дублетов
- ддд. дублет дублетов дублетов
- тр. триплет
- кв. квартет
- квинт. квинтет
- м. мультиплет

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Otten H. Domagk and the development of the sulphonamides / Otten H. // J. Antimicr. Chemoth. – 1986. – V. 17, № 6. – P. 689-690.

2. Debnath P. Synthesis of Amidines and Its Application to Pyrimidouracil Synthesis / Debnath P. // Chem. Proc. – 2021. – V. 3, № 1. – P. 132.

 Casini A. Sulfonamides and sulfonylated derivatives as anticancer agents / Casini A., Scozzafava A., Mastrolorenzo A., Supuran L. V. // Curr. Canc. Drug Targets. – 2002. – V. 2, № 1. – P. 55-75.

4. Maryanoff B. E. Anticonvulsant O-alkyl sulfamates. 2,3:4,5-Bis-O-(1-methylethylidene)-beta-D-fructopyranose sulfamate and related compounds / Maryanoff B. E., Nortey S. O., Gardocki J. F., Shank R. P., Dodgson S. P. // J. Med. Chem. – 1987. – V. 30, № 5. – P. 880-7.

5. Ong J. J. Y. De Felice M. Migraine Treatment: Current Acute Medications and Their Potential Mechanisms of Action / Ong J. J. Y. // Neurotherapeutics. – 2018. – V. 15, № 2. – P. 274-290.

Naim M. J. Design, synthesis and molecular docking of thiazolidinedione based benzene sulphonamide derivatives containing pyrazole core as potential anti-diabetic agents / Naim M. J., Alam O., Alam M. J., Hassan M. Q., Siddiqui N., Naidu V. G. M., Alam M. I. // Bioorg. Chem. – 2018. – V. 76. – P. 98-112.

7. Apiraksattayakul S. Neuroprotective Properties of Bis-Sulfonamide Derivatives Against 6-OHDA-Induced Parkinson's Model via Sirtuin 1 Activity and in silico Pharmacokinetic Properties / Apiraksattayakul S., Pingaew R., Prachayasittikul V., Ruankham W., Jongwachirachai P., Songtawee N., Suwanjang W., Tantimongcolwat T., Prachayasittikul S., Prachayasittikul V., Phopin K. // Front. Mol. Neurosci. – 2022. – V. 15. – P. 890838.

8. Barrell P. J. Somatic cell selection for chlorsulfuron-resistant mutants in potato: identification of point mutations in the acetohydroxyacid synthase gene / Barrell P. J., Latimer J. M., Baldwin S. J., Thompson M. L., Jacobs J. M. E., Conner A. J. // BMC Biotech. – 2017. – V. 17, № 1. – P. 49.

9. Devendar P. Sulfur-containing agrochemicals / Devendar P., Yang G.-F. // Sulf. Chem. – 2019. – P. 35-78.

10. Gelmo P. Über Sulfamide der p-Amidobenzolsulfonsäure / Gelmo P. // J. für praktische Chemie. – 1908. – V. 77, № 1. – P. 369-382.

Wright J. M. First-line drugs for hypertension / Wright J. M., Musini V. M., Gill R. // Coch.
 Database Syst. Rev. – 2018. № 4.

12. Colebrook L. Treatment of 106 cases of puerperal fever by sulphanilamide (streptocide) / Colebrook L., Purdie A. // The Lancet. – 1937. – V. 230, № 5962. – P. 1291-1294.

13. Leppik I. E. Zonisamide: chemistry, mechanism of action, and pharmacokinetics / Leppik I.
E. // Seizure. - 2004. - V. 13. - P. S5-S9.

14. Bentley R. Different roads to discovery; Prontosil (hence sulfa drugs) and penicillin (hence β -lactams) / Bentley R. // J. Industr. Microbiol. and Biotechn. – 2009. – V. 36, No 6. – P. 775-786.

15. Gazizova G. Preparation of tissues and cells for culture by washing with a solution of albucide / Gazizova G. // Лаб. Дело. – 1981. Т. 8. – С. 505-508.

16. Jiang X. Sulfur Chemistry / Jiang X. // Springer Nature, 2019.

17. Younesi R. Lithium salts for advanced lithium batteries: Li–metal, Li–O2, and Li–S / Younesi R., Veith G. M., Johansson P., Edström K., Vegge V. // Energy Envir. Sci. – 2015. – V.
8, № 7. – P. 1905-1922.

18. Kenner G. The safety catch principle in solid phase peptide synthesis / Kenner G., McDermott J., Sheppard R. // J. Am. Chem. Soc. D: Chem. Commun. – 1971. № 12. – P. 636-637.

19. Beaver K. A. Application of the sulfonamide functional group as an anchor for solid phase organic synthesis (SPOS) / Beaver K. A., Siegmund A. C., Spear K. L. // Tetrahedron Lett. – 1996. – V. 37, № 8. – P. 1145-1148.

20. Roy A. K. Novel synthesis of sulfonimidoyl halides and sulfonimidates from *N*-silylated sulfonamides and dihalophosphoranes / Roy A. K // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115, № 7. – P. 2598-2603.

21. Waldau E. Biaryls, Stilbenes, Benzo [c] cinnolines, and Dibenz [c, mn] acridines from Sulfonamides / Waldau E., Pütter R // Angew. Chem. Int. Ed. – 1972. – V. 11, № 9. – P. 826-828.

22. Loven R. A novel 1, 4 arylradical rearrangement / Loven R., Speckamp W // Tetrahedron Lett. – 1972. – V. 13, № 16. – P. 1567-1570.

23. Wilden J. D. The sulfonamide motif as a synthetic tool / Wilden J. D. // J. Chem. Research. – 2010. – V. 34, № 10. – P. 541-548.

24. Milburn R. R. The Tertiary Sulfonamide as a Latent Directed-Metalation Group: Ni0-Catalyzed Reductive Cleavage and Cross-Coupling Reactions of Aryl Sulfonamides with Grignard Reagents / Milburn R. R., Snieckus V. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – V. 43, N_{2} 7. – P. 888-891.

25. Plietker B. High pressure intramolecular Diels–Alder reactions of vinylsulfonates and vinylsulfonamides / Plietker B., Seng D., Fröhlich R., Metz P. // Tetrahedron. – 2000. – V. 56, № 6. – P. 873-879.

26. Li Q. Cu-Catalyzed Coupling Reactions of Sulfonamides with (Hetero)Aryl Chlorides/Bromides / Li Q., Xu L., Ma D // Angew. Chem. Int. Ed. – 2022. – V. 61, № 43. – P. e202210483.

27. Газиева Г. А. Реакции сульфонамидов с 4, 5-дигидро-ксиимидазолидин-2-онами / Газиева, Г. А., Кравченко, А. Н., Лебедев, О. В., Стреленко, Ю. А., Чегаев, К. Ю. // Изв. Ак. Наук. – 1998. – Т. 47, № 8. – С. 1561-1564.

28. Katritzky A. R. *N*-Acylation of sulfonamides using *N*-acylbenzotriazoles Katritzky A. R / Katritzky A. R., Hoffmann S., Suzuki K. // Arkivoc. – 2004. – V. 12. – P. 14-22.

29. Feng S. Molecular Design of Stable Sulfamide- and Sulfonamide-Based Electrolytes for Aprotic Li-O2 Batteries / Feng S., Huang M., Lamb J. R., Zhang W., Tatara R., Zhang Y., Guang Zhu Y., Perkinson P. F., Johnson J. A., Shao-Horn Y. // Chem. – 2019. – V. 5, № 10. – P. 2630-2641.

30. Li G. Transition metal-catalyzed regioselective and stereoselective aminochlorination of cinnamic esters / Li G., Wei H. X., Kim S. H., Neighbors M. // Org. Lett. – 1999. – V. 1, № 3. – P. 395-397.

31. Han J.-L. CuCl-Catalyzed Regio- and Stereoselective Aminohalogenation of α , β -Unsaturated Nitriles / Han J.-L., Zhi S.-J., Wang L.-Y., Pan Y., Li G. // Eur. J. Org. Chem. – 2007. – V. 2007, N_{\odot} 8. – P. 1332-1337.

32. Sun H. Copper-catalyzed aminobromination/elimination process: an efficient access to α,βunsaturated vicinal haloamino ketones and esters / Zhang G., Zhi S., Han J., Li G., Pan Y // Org. Biomol. Chem. – 2010. – V. 8, № 19. – P. 4236-4239.

33. Zhi S. Regioselective aminohalogenation of β-nitrostyrenes using NCS and NBS as nitrogen/halogen sources / Zhi S., Sun H., Lin C., Zhang G., Li G., Pan Y. // Sci. China Chem. – 2010. – V. 53, № 1. – P. 140-146.

34. Zhi S. New catalytic system for aminohalogenation of β-methyl-β- nitrostyrenes to give opposite regiochemistry / Zhi S., Sun H., Zhang G., Li G., Pan Y. // Org. Biomol. Chem. – 2010. – V. 8, № 3. – P. 628-631.

35. Zhi S. The combination of T_sNBr_2/T_sNH_2 as the nitrogen/halo source for the aminobromination of β -methyl- β -nitrostyrenes catalyzed by $Mn(OAc)_2$ / . Zhi S., An G., Sun H., Han J., Li G., Pan Y. // Tetrahedron Lett. – 2010. – V. 51, No 20. – P. 2745-2747.

36. Zhi S. The combination of benzamides/NCS as nitrogen/halogen sources for aminohalogenation of β -nitrostyrenes resulting in dichlorinated haloamides / Zhi S., Mei H., Zhang G., Sun H., Han J., Li G., Pan Y. // Sci. China Chem. – 2010. – V. 53, N_{2} 9. – P. 1946-1952.

37. Chen Z.-G. K₃PO₄-Catalyzed Regiospecific Aminobromination of β -Nitrostyrene Derivatives with *N*-Bromoacetamide as Aminobrominating Agent / Chen Z.-G., Wang Y., Wei J.-F., Zhao P.-F., Shi X.-Y. // J. Org. Chem. – 2010. – V. 75, No 6. – P. 2085-2088.

38. Qian Y. Aminochlorination reaction with N -chlorophthalimide as a new nitrogen/chlorine source resulting in α -amino derivatives / Qian Y., Ji X., Zhou W., Han J., Li G., Pan Y. // Tetrahedron. – 2012. – V. 68, No 31. – P. 6198-6203.

39. Mei H. KOH-catalyzed highly efficient aminohalogenation of β -nitrostyrenes with t-butyl *N*,*N*-dichlorocarbamate as nitrogen/halogen source / Mei H., Han J., Li G., Pan Y. // RSC Advances. – 2011. – V. 1, No 3. – P. 429-433.

40. Ji X. Potassium carbonate catalyzed regioselective aminohalogenation of β-nitrostyrenes by using benzyl carbamate/N-chlorosuccinimide as a new nitrogen/chlorine source / Ji X., Mei H., Qian Y., Han J., Li G., Pan Y // Synthesis. – 2011.10.1055/s-0030-1260245 № 22. – P. 3680-3686.

41. Chen Z.-G. Aminobromination of β-Nitrostyrene Derivatives with *N*,*N*-Dibromourethane as the Aminobrominating Reagent / Chen Z.-G., Zhao P.-F., Wang Y. // Eur. J. Org. Chem. – 2011. – V. 2011, № 29. – P. 5887-5893.

42. Qui J. A new class of conformationally rigid analogues of 4-amino- halopentanoic acids, potent inactivators of c-aminobutyric acid aminotransferase / Qui J., Silverman R. B. J. // Med. Chem. – 2000. – V. 43. – P. 706.

43. Chen D. One-Pot Stereoselective Synthesis of anti 3-Alkyl and 3-Aryl-Np-tosyl-aziridine-2ketones and 3-Aryl-Np-tosyl-aziridine-2-carboxylates / Chen D., Timmons C., Guo L., Xu X., Li G. // Synthesis. – 2004.

44. Kemp J. E. G. 3,5-Addition Reactions with Formation of Carbon–Nitrogen Bonds / Kemp J. E. G. // Compr. Org. Synth. / Trost B. M., Fleming I. – Oxford: Pergamon, 1991. – P. 469-513.

45. Yeung, Gao X. A General Process for the Haloamidation of Olefins. Scope and Mechanism / Yeung, Gao X., Corey E. J. A // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128, № 30. – P. 9644-9645.

46. Griffith D. A. Total synthesis of allosamidin: an application of the sulfonamidoglycosylation of glycals / Griffith D. A., Danishefsky S. J. // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – V. 113, № 15. – P. 5863-5864.

47. Driguez H. The chromous chloride promoted addition of *N*-haloamides to olefins. V. The addition of *N*-chloroamides to enol ethers: synthesis of acyloxy and acyl derivatives of α -amino acetals and ketals (aldehydes and ketones) and of 2-amino sugars / Driguez H., Vermes J.-P., Lessard J. // Canad. J. Chem. – 1978. – V. 56, No 1. – P. 119-130.

48. Ueno Y. Reaction of N-Halosulfonamide. Reaction of *N*,*N*-dihalobenzenesulfonamide with cyclohexene. Formation of D,L-trans- and D,L-cis-2-halo-1-benzenesulfonamidocyclohexanes.

/ Ueno Y., Takemura S., Ando Y., Terauchi H. // Chem. & Pharm. Bull. – 1967. – V. 13, № 11. – P. 1369-1372.

49. Foglia V. A. Scope and Mechanism of Addition of *N*,*N*-Dichlorourethan to Monoolefinic Compounds1,2 / Foglia V. A., Swern D. // J. Org. Chem. – 1966. – V. 31, № 11. – P. 3625-3631.
50. Rubin A. E. A highly efficient aminohydroxylation process / Rubin A. E., Sharpless K. B. // Angew. Chem.Intern. Ed. Engl. – 1997. – V. 36, № 23. – P. 2637-2640.

51. Foglia V. A. Addition of *N*,*N*-dibromosulfonamides to internal olefins: Synthesis of *N*-sulfonylaziridines / Foglia V. A., Haeberer E. T., Maerker G. // J. Am. Oil Chem. Soc. – 1970. – V. 47, № 2. – P. 27-32.

52. Li G. Transition Metal-Catalyzed Regioselective and Stereoselective Aminochlorination of Cinnamic Esters / Li G., Wei H.-X., Kim S. H., Neighbors M. // Org. Lett. – 1999. – V. 1, № 3. – P. 395-398.

53. Jolley K. E. A general and atom-efficient continuous-flow approach to prepare amines, amides and imines via reactive *N*-chloramines / Jolley K. E., Chapman M. R., Blacker A. J. // Beilst. Journ. Org. Chem. – 2018. – V. 14. – P. 2220-2228.

54. Sharma P. M. Aziridination of olefins with bromamine-T in presence of iodine as catalyst / Sharma P. M., Kashyap B., Phukan P. // Ind. Journ. Chem. - Sect. B Org. and Med. Chem. - 2014. - V. 53, № 6. - P. 750-753.

55. Ushakova I. V. The reaction of chloroalkyl(vinyl)silanes with *N*,*N*-dichloro sulfonamides / Ushakova I. V., Shainyan B. A. // Mendeleev Commun. – 2020. – V. 30, № 6. – P. 794-795.

56. Li G. A Novel Electrophilic Diamination Reaction of Alkenes / Li G., Wei H.-X., Kim S. H., Carducci M. D. // Angew. Chem. Intern.al Ed. – 2001. – V. 40, № 22. – P. 4277-4280.

57. Booker-Milburn K. I. Ritter-type reactions of *N*-chlorosaccharin: a method for the electrophilic diamination of alkenes / Booker-Milburn K. I., Guly D. J., Cox B., Procopiou P. A. // Org. Lett. -2003. - V.5, No 18. - P.3313-3315.

58. Abe V. Copper-Catalyzed Ritter-Type Reaction of Unactivated Alkenes with Dichloramine-T / Abe T., Takeda H., Miwa Y., Yamada K., Yanada R., Ishikura M. // Helv. Chim. Acta. – 2010. – V. 93, № 2. – P. 233-241.

59. Han J. Catalytic Diamination of Alkenes using *N*,*N*-Dibromo-p-toluenesulfonamide as Electrophile and Nitriles as Nucleophiles / Han J., Li T., Pan Y., Kattuboina A., Li G. // Chem. Biol. & Drug Des. – 2008. – V. 71, № 1. – P. 71-77.

60. Pei W. *N*,*N*-Dichloro-2-nitrobenzenesulfonamide as the Electrophilic Nitrogen Source for Direct Diamination of Enones / Pei W., Wei H.-X., Chen D., Headley A. D., Li G. // J. Org. Chem. – 2003. – V. 68, № 22. – P. 8404-8408.

Booker-Milburn K. I. Ritter-Type Reactions of *N*-Chlorosaccharin: A Method for the Electrophilic Diamination of Alkenes / Booker-Milburn K. I., Guly D. J., Cox B., Procopiou P. A. // Org. Lett. – 2003. – V. 5, № 18. – P. 3313-3315.

62. Chen D. Direct Electrophilic Diamination of Functionalized Alkenes without the Use of Any Metal Catalysts / Chen D., Timmons C., Wei H.-X., Li G. // J. Org. Chem. – 2003. – V. 68, № 14. – P. 5742-5745.

63. Chen Z.-G. Aluminium Powder-Catalyzed Regio- and Stereoselective Aminobromination of α ,β-Unsaturated Carbonyl Compounds and Simple Olefins with the p-Toluenesulfonamide/ *N*-Bromosuccinimide (TsNH₂-NBS) System / Chen Z.-G., Wei J.-F., Wang M.-Z., Zhou L.-Y., Zhang C.-J., Shi X.-Y. // Adv. Synth. & Cat. – 2009. – V. 351, No 14-15. – P. 2358-2368.

64. Chen Z.-G. Copper Powder-Catalyzed Regio- and Stereoselective Aminobromination of α,β -Unsaturated Ketones with TsNH2 and NBS as Nitrogen and Halogen Sources / Chen Z.-G., Wei J.-F., Li R.-T., Shi X.-Y., Zhao P.-F. // J. Org. Chem. – 2009. – V. 74, No 3. – P. 1371-1373.

65. Gao G.-Y. Cobalt-Catalyzed Efficient Aziridination of Alkenes / Gao G.-Y., Harden J. D., Zhang X. P. // Org. Lett. – 2005. – V. 7, № 15. – P. 3191-3193.

66. Yeung Y. Short Enantioselective Pathway for the Synthesis of the Anti-Influenza Neuramidase Inhibitor Oseltamivir from 1,3-Butadiene and Acrylic Acid / Yeung Y., Hong S., Corey E. J. // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128, № 19. – P. 6310-6311.

67. Roberts I. The Halogenation of Ethylenes / Roberts I., Kimball G. E. // J. Am. Chem. Soc. – 1937. – V. 59, № 5. – P. 947-948.

68. Olah G. A. Halonium ion formation via neighboring halogen participation.
Tetramethylethylene halonium ions / Olah G. A., Bollinger J. M. // J. Am. Chem. Soc. – 1967. –
V. 89, № 18. – P. 4744-4752.

69. Olah G. A. Catalysts with olefins.ang. .ang / Olah G. A., Bollinger J. M. // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, № 4. – P. 947-953.

70. Olah G. A. Halonium ion formation via neighboring halogen participation: ethylenehalonium, propylenehalonium, and 1,2-dimethylenehalonium ions / Olah G. A., Bollinger J. M., Brinich J. // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, № 10. – P. 2587-2594.

71. Olah G. A. Protonation and ionization of cyclopropyl halides. Measurement of rotational barriers in substituted allyl cations / Olah G. A., Bollinger J. M. // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, № 22. – P. 6082-6086.

72. Ruasse M. F. Bromonium ions or .beta.-bromocarbocations in olefin bromination. A kinetic approach to product selectivities / Ruasse M. F. // Acc. Chem. Res. – 1990. – V. 23, № 3. – P. 87-93.

73. Winstein S. The Loss of Optical Activity in the Reaction of the Optically Active erythro- and threo-3-Bromo-2-butanols with Hydrobromic Acid / Winstein S., Lucas H. J. // J. Am. Chem. Soc. – 1939. – V. 61, № 10. – P. 2845-2848.

74. Strating J. The isolation of a stabilized bromonium ion / Strating J., Wieringa J. H., Wynberg H. // J. Am. Chem. Soc. D: Chem. Commun. – 1969. – № 16. – P. 907-908.

75. Slebocka-Tilk H. The question of reversible formation of bromonium ions during the course of electrophilic bromination of olefins. 2. The crystal and molecular structure of the bromonium ion of adamantylideneadamantane / Slebocka-Tilk H., Ball R. G., Brown R. S // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – V. 107, No 15. – P. 4504-4508.

76. Braddock D. P. The generation and trapping of enantiopure bromonium ions / Braddock D. C., Hermitage S. A., Kwok L., Pouwer R., Redmond J. M., White A. J. P // Chem. Commun. – $2009. - N_{2} 9. - P. 1082-1084.$

77. Dömling A. Multicomponent Reactions with Isocyanides / Dömling A., Ugi I. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2000. – V. 39, № 18. – P. 3168-3210.

78. Ganem B. Strategies for Innovation in Multicomponent Reaction Design / Ganem B. // Acc.
Chem. Res. – 2009. – V. 42, № 3. – P. 463-472.

79. Touré B. B. Natural Product Synthesis Using Multicomponent Reaction Strategies / Touré B.
B., Hall D. G. // Chem. Rev. – 2009. – V. 109, № 9. – P. 4439-4486.

 80. Elders N. α-Acidic Isocyanides in Multicomponent Chemistry / Elders N., Ruijter E., Nenajdenko V. G., Orru R. V. // Synthesis of Heterocycles via Multicomponent Reactions I. – 2010. – P. 129-159.

81. Thakur V. V. Transition Metal-Catalyzed Regio- and Stereoselective Aminobromination of Olefins with TsNH2 and NBS as Nitrogen and Bromine Sources / Thakur V. V., Talluri S. K., Sudalai A. // Org. Lett. -2003. - V. 5, No 6. - P. 861-864.

82. Amisial L. D. Cu(I) β -Diketiminates for Alkene Aziridination: Reversible CuArene Binding and Catalytic Nitrene Transfer from PhINTs / Amisial L. D., Dai X., Kinney R. A., Krishnaswamy A., Warren V. H. // Inorg. Chem. – 2004. – V. 43, No 21. – P. 6537-6539.

83. Tan P. K. Stereoselective Bromofunctionalization of Alkenes / Tan P. K., Yu W. Z., Yeung Y.-Y. // Chirality. – 2014. – V. 26, № 7. – P. 328-343.

84. Liu H. Recent Advances in the Synthesis of 2-Imidazolines and Their Applications in Homogeneous Catalysis / Liu H., Du D.-M. // Adv. Synth. & Cat. – 2009. – V. 351, № 4. – P. 489-519.

85. Moskalik M. Y. Oxidant effect, skeletal rearrangements and solvent interception in oxidative triflamidation of norbornene and 2,5-norbornadiene / Moskalik M. Y., Shainyan B. A., Ushakov I. A., Sterkhova I. V., Astakhova V. V. // Tetrahedron. – 2020. – V. 76, № 11. – P. 131018.

86. Shainyan B. A. Formation of unexpected products in the attempted aziridination of styrene with trifluoromethanesulfonyl nitrene / Shainyan B. A., Moskalik M. Y., Starke I., Schilde U. // Tetrahedron. – 2010. – V. 66, № 43. – P. 8383-8386.

87. McDonald F. E. A stereoselective route from glycals to asparagine-linked *N*-protected glycopeptides / McDonald F. E., Danishefsky S. J. // J. Org. Chem. – 1992. – V. 57, № 26. – P. 7001-7002.

88. Griffith D. A. Sulfonamidoglycosylation of glycals. A route to oligosaccharides with 2aminohexose subunits / Griffith D. A., Danishefsky S. J. // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V. 112, $N_{\rm P}$ 15. – P. 5811-5819.

89. Yu W. Z. Atmosphere- and Temperature-Controlled Regioselective Aminobromination of Olefins / Yu W. Z., Cheng Y. A., Wong M. W., Yeung Y.-Y. // Adv. Synth. & Cat. – 2017. – V. 359, № 2. – P. 234-239.

90. Zhou L. Facile, Efficient, and Catalyst-Free Electrophilic Aminoalkoxylation of Olefins: Scope and Application / Zhou L., Tan P. K., Zhou J., Yeung Y.-Y. // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132, № 30. – P. 10245-10247.

91. Tan P. K. Stereoselective bromofunctionalization of alkenes / Tan P. K., Yu W. Z., Yeung Y. Y. // Chirality. – 2014. – V. 26, № 7. – P. 328-343.

92. Zhou M. A Metal-Free Three-Component Reaction of trans-β-Nitrostyrene Derivatives, Dibromo Amides, and Amines Leading to Functionalized Amidines / Zhou M., Li J., Tian C., Sun X., Zhu X., Cheng Y., An G., Li G.// J. Org. Chem. – 2019. – V. 84, № 2. – P. 1015-1024.

93. Bonney K. J. Intramolecular Bromonium Ion Assisted Epoxide Ring-Opening: Capture of the Oxonium Ion with an Added External Nucleophile / Bonney K. J., Braddock D. C., White A. J. P., Yaqoob M. // J. Org. Chem. – 2011. – V. 76, № 1. – P. 97-104.

94. Zhou J. Multicomponent Approach in the Synthesis of 2,2,6-Trisubstituted Morpholine Derivatives / Zhou J., Zhou L., Yeung Y.-Y. // Org. Lett. – 2012. – V. 14, № 20. – P. 5250-5253.
95. Hajós M. The Selective Norepinephrine Reuptake Inhibitor Antidepressant Reboxetine: Pharmacological and Clinical Profile / Hajós M., Fleishaker J. C., Filipiak-Reisner J. K., Brown M. T., Wong E. H. F. // CNS Drug Reviews. – 2004. – V. 10, № 1. – P. 23-44.

96. Rothman R. B. Interaction of the anorectic medication, phendimetrazine, and its metabolites with monoamine transporters in rat brain / Rothman R. B., Katsnelson M., Vu N., Partilla J. S., Dersch P. M., Blough B. E., Baumann M. H. // Eur. J. Pharm. – 2002. – V. 447, № 1. – P. 51-57.

97. Rothman B. R. Therapeutic Potential of Monoamine Transporter Substrates / Rothman B. R., Baumann H. M. // Curr. Topics Med. Chem. – 2006. – V. 6, № 17. – P. 1845-1859.

98. Kumari A. Morpholine as ubiquitous pharmacophore in medicinal chemistry: Deep insight into the structure-activity relationship (SAR) / Kumari A., Singh R. K. // Bioorg. Chem. – 2020. – V. 96. – P. 103578.

99. Pommer E.-H. Chemical structure-fungicidal activity relationships in substituted morpholines / Pommer E.-H. // Pest. Sci. – 1984. – V. 15, № 3. – P. 285-295.

100. Zhou L. *N*-Bromosuccinimide Initiated One-Pot Synthesis of Imidazoline / Zhou L., Zhou J., Tan P. K., Chen J., Yeung Y.-Y. // Org. Lett. – 2011. – V. 13, № 9. – P. 2448-2451.

101. Ishikawa V. Superbases for organic synthesis: guanidines, amidines, phosphazenes and related organocatalysts. / Ishikawa V. // John Wiley & Sons, 2009.

102. Bellina F. Synthesis and biological activity of vicinal diaryl-substituted 1H-imidazoles / Bellina F., Cauteruccio S., Rossi R. // Tetrahedron. – 2007. – V. 63, № 22. – P. 4571-4624.

103. Luca L. D. Naturally occurring and synthetic imidazoles: Their chemistry and their biological activities / Luca L. D. // Curr. Med. Chem. -2006. - V. 13, No 1. - P. 1-23.

104. Ahmad S. M. Amidines as potent nucleophilic organocatalysts for the transfer of electrophilic bromine from *N*-bromosuccinimide to alkenes / Ahmad S. M., Braddock D. C., Cansell G., Hermitage S. A., Redmond J. M., White A. J. P. // Tetrahedron Lett. – 2007. – V. 48, N_{2} 34. – P. 5948-5952.

105. Edelmann F. V. Advances in the Coordination Chemistry of Amidinate and Guanidinate Ligands / Edelmann F. V. // Adv. Organom. Chem. – 2008. – V. 57. – P. 183-352.

106. Pearson W. In Comprehensive Heterocyclic Chemistry II; Padwa, A., Ed / Pearson W., Lian
B., Bergmeier S. // Book In Comprehensive Heterocyclic Chem. II. – 1996. – V. 1a. – P. 1-60.

107. Rai K. Comprehensive Heterocyclic Chemistry II. / Rai K., Hassner A. // Book Comprehensive Heterocyclic Chem. II. – 1996. – V. 1a. – P. 61-96.

108. Zhou L. *N*-Bromosuccinimide Initiated One-Pot Synthesis of Imidazoline / Zhou L., Zhou J., Tan P. K., Chen J., Yeung Y.-Y. // Org. Lett. – 2011. – V. 13, № 9. – P. 2448-2451.

109. Zhou L. N-Bromosuccinimide Promoted One-Pot Synthesis of Guanidine: Scope and Mechanism / Zhou L., Chen J., Zhou J., Yeung Y.-Y // Org. Lett. – 2011. – V. 13, № 21. – P. 5804-5807.

110. Cai Y. Catalytic Asymmetric Bromoamination of Chalcones: Highly Efficient Synthesis of Chiral α-Bromo-β-Amino Ketone Derivatives / Cai Y., Liu X., Hui Y., Jiang J., Wang W., Chen W., Lin L., Feng X. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – V. 49, № 35. – P. 6160-6164.

111. Yu W. Z. Catalyst-Free and Metal-Free Electrophilic Bromoamidation of Unactivated Olefins Using the N-Bromosuccinimide/Sulfonamide Protocol / Yu W. Z., Chen F., Cheng Y. A., Yeung Y.-Y. // J. Org. Chem. – 2015. – V. 80, № 5. – P. 2815-2821.

112. Kenji V. Sulfilimine. I. Synthesis and Formation Mechanism / Kenji T., Naomichi F., Keiko
O., Shigeru O. Sulfilimine. // Bull. Chem. Soc. of Japan. – 1969. – V. 42, № 9. – P. 2631-2635.

113. Raghavan S. Bromosulfonamidation of Alkenes using S,S-Dimethyl-*N*-(p-toluenesulfonyl)-sulfilimine / Raghavan S., Ramakrishna Reddy S., Tony K. A., Naveen Kumar C., Nanda S. // Synlett. – 2001. – V. 2001, № 06. – P. 0851-0853.

114. Shaikh V. M. Titanium superoxide: a heterogeneous catalyst for anti-Markovnikov aminobromination of olefins / Shaikh V. M., Karabal P. U., Suryavanshi G., Sudalai A. // Tetrahedron Lett. – 2009. – V. 50, № 23. – P. 2815-2817.

115. Talluri S. K. NBS-Catalyzed Hydroamination and Hydroalkoxylation of Activated Styrenes
/ Talluri S. K., Sudalai A. // Org. Lett. – 2005. – V. 7, № 5. – P. 855-857.

116. Rahman A. U. Regio- and Diastereoselective Vicinal Aminobromination of Electron Deficient Olefins via Phosphorus-Based GAP Protocol / Rahman A. U., Zarshad N., Khan I., Faiz F., Li G., Ali A. // Front. Chem. – 2021. – V. 9.

117. Zhou J. *N*-Bromosuccinimide-Induced Aminocyclization–Aziridine Ring-Expansion Cascade: An Asymmetric and Highly Stereoselective Approach toward the Synthesis of Azepane / Zhou J., Yeung Y.-Y. // Org. Lett. – 2014. – V. 16, № 8. – P. 2134-2137.

118. Huang X. Stereoselective Aminobromination of Alkylidenecyclopropanes with TsNH₂ and NBS as Nitrogen and Bromine Sources: A Simple Access to γ -Bromohomoallylic Sulfonamides / Huang X., Fu W.-J. // Synthesis. – 2006. – V. 2006, No 06. – P. 1016-1020.

119. Chávez P. Metal-free diamination of alkenes employing bromide catalysis / Chávez P.,
Kirsch J., Hövelmann P. H., Streuff J., Martínez-Belmonte M., Escudero-Adán E. C., Martin E.,
Muñiz K. // Chem. Sci. – 2012. – V. 3, № 7. – P. 2375-2382.

120. Kirsch J. Evolution of diamination : from intra- to intermolecular version / Kirsch J. // University of Strasbourg. – 2012.

121. Zhang G. Catalyst-free aminobromination of alkenes with *N*-methyl-p-toluenesulfonamide as nitrogen resource / Zhang G., An G., Zheng J., Pan Y., Li G. // Tetrahedron Lett. – 2010. – V. 51, № 6. – P. 987-989.

122. Kang Meng H. W. Synthesis of Vicinal Bromoamine Compounds via Three Components Reaction of β , β -Dicyanostyrene/Amide/N-Bromosuccinimide / Kang Meng H. W., Hou Dan, Chen Zh. // Chin. Journ. of Orh. Chem. – 2017. – V. 37, No 11. – P. 2962-2971.

123. Chen Z.-G. Synthesis of 2-oxazolines from ethyl α -cyanocinnamate derivatives with acetamide and N-bromosuccinimide / Chen Z.-G., Xia W., Wen H., Wang D., Li Y.-N., Hu J.-L. // Chem. Res. in Chin. Univ. – 2013. – V. 29, No 4. – P. 699-705.

124. Meng X. NBS-Mediated Aziridination between Styrenes and Amides under Transition Metal-Free Conditions / Meng X., Chen W., Zhang Y., Chen Y., Chen B. // Journal of Heterocyclic Chem. – 2014. – V. 51, № 4. – P. 937-942.

125. Du M. Regiospecific Aminobromination of β-Nitrostyrene Derivatives with Acrylamide and N-Bromobutanimide / Du M., Hou D., Hui W., Chen Z. // Chem. J. Chinese Univ. – 2016. V. 37, №5. C. 902.

126. Nagamachi V. Selective Functionalization of Fullerenes with *N*,*N*-Dihalosulfonamides as an N1 Unit: Versatile Syntheses of Aza[60]fulleroids and Aziridino[60]fullerenes and their Application to Photovoltaic Cells / Nagamachi T., Takeda Y., Nakayama K., Minakata S. // Chem. Eur. J. -2012. - V. 18, No 38. - P. 12035-12045.

127. Engl S. Catalyst-Free Visible-Light-Mediated Iodoamination of Olefins and Synthetic Applications / Engl S., Reiser O. // Org. Lett. – 2021. – V. 23, № 14. – P. 5581-5586.

128. Minakata S. Diastereodivergent Intermolecular 1,2-Diamination of Unactivated Alkenes Enabled by Iodine Catalysis / Minakata S., Miwa H., Yamamoto K., Hirayama A., Okumura S. // J. Am. Chem. Soc. – 2021. – V. 143, № 11. – P. 4112-4118.

129. Gautier F.-M. The iodosulfonamidation of peracetylated glycals revisited: access to 1,2-dinitrogenated sugars / Gautier F.-M., Djedaïni-Pilard F., Grandjean P. // Carbohydrate Res. – 2011. – V. 346, № 5. – P. 577-587.

130. Tanner D. D. On the structure of tert-butyl hypoiodite / Tanner D. D., Gidley G. C., Das N., Rowe J. E., Potter A. // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – V. 106, № 18. – P. 5261-5267.

131. Minakata S. Novel aziridination of olefins: direct synthesis from sulfonamides using t-BuOI
/ Minakata S., Morino Y., Oderaotoshi Y., Komatsu M. // Chem. Commun. – 2006 . № 31. – P.
3337-3339.

132. O'Brien P. Sharpless Asymmetric Aminohydroxylation: Scope, Limitations, and Use in Synthesis / O'Brien P. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1999. – V. 38, № 3. – P. 326-329.

133. Jeon H. Hypervalent Iodine-Mediated Alkene Functionalization: Oxazoline and Thiazoline Synthesis via Inter-/Intramolecular Aminohydroxylation and Thioamination / Jeon H., Kim D., Lee J. H., Song J., Lee W. S., Kang D. W., Kang S., Lee S. B., Choi S., Hong K. B. // Adv. Synth. & Cat. – 2018. – V. 360, № 4. – P. 779-783.

134. Yoshimura A. Advances in Synthetic Applications of Hypervalent Iodine Compounds /
Yoshimura A., Zhdankin V. V. // Chem. Rev. – 2016. – V. 116, № 5. – P. 3328-3435.

135. Lovick H. M. Metal-Free Highly Regioselective Aminotrifluoroacetoxylation of Alkenes / . Lovick H. M., Michael F. E. // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132, № 4. – P. 1249-1251.

136. Lishchynskyi A. An Approach to the Regioselective Diamination of Conjugated Di- and Trienes / Lishchynskyi A., Muñiz K. // Chem. Eur. J. – 2012. – V. 18, № 8. – P. 2212-2216.

137. Moriarty R. M. Metal-Free Intramolecular Aziridination of Alkenes Using Hypervalent Iodine Based Sulfonyliminoiodanes / Moriarty R. M., Tyagi S. // Org. Lett. – 2010. – V. 12, № 2. – P. 364-366.

138. Souto J. A. Defined Hypervalent Iodine(III) Reagents Incorporating Transferable Nitrogen Groups: Nucleophilic Amination through Electrophilic Activation / Souto J. A., Martínez C., Velilla I., Muñiz K. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2013. – V. 52, № 4. – P. 1324-1328.

139. Muñiz K. Metal-free catalytic vicinal diamination of alkenes / Muñiz K. // Pure Appl.
Chem. – 2013. – V. 85, № 4. – P. 755-761.

140. Sureshkumar D. Regio- and Stereoselective Synthesis of Aziridino Epoxides from Cyclic Dienes / Sureshkumar D., Maity S., Chandrasekaran S. // J. Org. Chem. – 2006. – V. 71, № 4. – P. 1653-1657.

141. Laudenschlager J. E. Intermolecular scandium triflate-promoted nitrene-transfer [5 + 1] cycloadditions of vinylcyclopropanes / Laudenschlager J. E., Combee L. A., Hilinski M. K. // Org. Biomol. Chem. – 2019. – V. 17, № 43. – P. 9413-9417.

142. Franz J. E. Chemistry of azides. I. Reaction with olefins / Franz J. E., Osuch P. // Tetrahedron Lett. – 1963. – P. 837-840.

143. Franz J. E. Reactions of Sulfonyl Azides and Sulfonamides with Vinyl Ethers / Franz J. E., Dietrich M. W., Henshall A., Osuch P. // J. Org. Chem. – 1966. – V. 31, № 9. – P. 2847-2853.

144. Huisgen R. 1.3-Dipolare Cycloadditionen, XIV: Die Anlagerung organischer Azide an Enoläther: Orientierung und Triazolin-Zerfall / Huisgen R., Möbius L., Szeimies G. // Chem. Berichte. – 1965. – V. 98, № 4. – P. 1138-1152.

145. Rector D. L., Harmon R. E. The Reaction of Dihydropyran with Substituted Benzenesulfonyl Azides1a / . Rector D. L., Harmon R. E. // J. Org. Chem. – 1966. – V. 31, № 9. – P. 2837-2841.

146. Semenov V. P. Effect of ring size on the direction of rearrangement in bicyclic 1-tosyl-5ethoxy-1, 2, 3-triazolines. / Semenov V. P. // J. Org. Chem. – 1987. – V. 23. – P. 898.

147. Semenov V. P. / Reaction of organic azides with unsaturated compounds. xiii: rearrangementof bicyclic 2-methoxy-1-arylsulfonylaziridines obtained from 3, 3, 5, 5-tetram ethyl-1-methoxycyclopentene adn arenesulfonyl azides // ЖОрХ. – 1994. – Т. 30. № 1. – С. 62.

148. Ruff J. K. Sulfur Oxyfluoride Derivatives. / Ruff J. K. // Inorg. Chem. – 1965. – V. 4, № 4. – P. 567-570.

149. Kamigata N. Reactions of Trifluoromethanesulfonyl Azide with Aromatic Compounds / Kamigata N., Yamamoto K., Kawakita O., Hikita K., Matsuyama H., Yoshida M., Kobayashi M. // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1984. – V. 57, № 12. – P. 3601-3602.

150. Zhu S.-Z. Synthesis and reactions of fluoroalkanesulfonyl azides and N,N-dichlorofluoroalkanesulfonamides / Zhu S.-Z. // J. Chem. Soc, Perkin Transact. 1. – 1994. – V. 1. – P. 2077-2081.

151. Zhu S. Synthesis, Structure, and Reactions of Triphenylphosphine N-((Perfluoroalkyl)-sulfonyl)imine and Triphenylarsine N-((Perfluoroalkyl)sulfonyl)imine / Zhu S., Xu B., Qin C., Xu G. // Inorg. Chem. – 1997. – V. 36, № 21. – P. 4909-4911.

152. Xu Y. Synthesis of N-(1,2,3,6-tetrahydropyridylidene)-fluoroalkanesulfonylamides from reactions of per(poly)fluoroalkanesulfonyl azides with 1,2-dihydropyridines / Xu Y., Wang Y., Zhu S., Zhu G., Jia Y., Huang Q. // J. Fluor. Chem. – 2000. – V. 106, N_{2} 2. – P. 133-138.

153. Xu Y. Synthesis of N-(1, 2, 3, 6-tetrahydropyridylidene)-fluoroalkanesulfonylamides from reactions of per (poly) fluoroalkanesulfonyl azides with 1, 2-dihydropyridines / Xu Y., Wang Y., Zhu S., Zhu G., Jia Y., Huang Q. // J. Fluor. Chem. – 2000. – V. 106, No 2. – P. 133-138.

154. Warren B. K. Some reactions of 1-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyridine with organic azides. Synthesis of 1-methylpiperidylidene-2-sulfon(cyan)amides / Warren B. K., Knaus E. E. // J. Heterocycl. Chem. – 1982. – V. 19, № 5. – P. 1259-1260.

155. Chen S. Three-Component Cycloaddition To Synthesize Aziridines and 1,2,3-Triazolines / Chen S., Yao Y., Yang W., Lin Q., Wang L., Li H., Chen D., Tan Y., Yang D. // J. Org. Chem. – 2019. – V. 84, № 18. – P. 11863-11872.

156. Huang J.-M. Iodine mediated/Brønsted acid-catalyzed dimerization of vinylarenes: a tandem reaction through Ritter trapping to produce N-(4-iodo-1,3-diarylbutyl) acetamides / Huang J.-M., Ye Z.-J., Chen D.-S., Zhu H. // Org. Biomol. Chem. – 2012. – V. 10, № 18. – P. 3610-3612.

157. Murali A. A one-pot β-chloro-N'-tosylamidination of olefins with chloramine-T / Murali A., Sen S. K., Baskaran S // Synthesis. – 2011.10.1055/s-0030-1260021 № 11. – P. 1771-1776.

158. Astakhova V. V. Solvent interception, heterocyclization and desilylation upon NBSinduced sulfamidation of trimethyl(vinyl)silane / Astakhova V. V., Moskalik M. Y., Shainyan B. A. // Org. Biomol. Chem. – 2019. – V. 17, № 34. – P. 7927-7937.

159. Shainyan B. A. Oxidative addition/cycloaddition of arenesulfonamides and triflamide to *N*-allyltriflamide and N,N-diallyltriflamide / Shainyan B. A., Astakhova V. V., Ganin A. S., Moskalik M. Y., Sterkhova I. V. // RSC Advances. – 2017. – V. 7, № 62. – P. 38951-38955.

160. Moskalik M. Y. Assembling of 3,6-diazabicyclo[3.1.0]hexane framework in oxidative triflamidation of substituted buta-1,3-dienes / Moskalik M. Y., Astakhova V. V., Schilde U., Sterkhova I. V., Shainyan B. A. // Tetrahedron. – 2014. – V. 70, № 45. – P. 8636-8641.

161. Moskalik M. Y. 1,4-Diphenyl-1,3-butadiene and 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadiene in the Reactions of Oxidative Sulfamidation and Trifluoroacetamidation / Moskalik M. Y., Astakhova V. V., Sterkhova I. V., Shainyan B. A. // ChemistrySelect. -2017. - V. 2, No 17. - P. 4662-4666. 162. Williams V. I. Proton affinity of deuterated acetonitrile estimated by the kinetic method with full entropy analysis. Dedicated to Professor N.M.M. Nibbering on the occasion of his retirement and in recognition of his many contributions to gas-phase ion chemistry, his leadership in mass spectrometry, and his friendship / Williams V. I., Denault J. W., Cooks R. G. // Intern. Journ. of Mass Spectr. -2001. - V. 210-211. - P. 133-146.

163. Shainyan B. A. The basicity of sulfonamides and carboxamides. Theoretical and experimental analysis and effect of fluorinated substituent / Shainyan B. A., Chipanina N. N., Oznobikhina L. P. // J. Phys. Org. Chem. – 2012. – V. 25, No 9. – P. 738-747.

164. Safi Z. S. Proton affinity and molecular basicity of m- and p-substituted benzamides in gas phase and in solution: A theoretical study / Safi Z. S., Omar S. // Chem. Phys. Lett. – 2014. – V. 610-611. – P. 321-330.

165. Shainyan B. A. Novel design of 3,8-diazabicyclo[3.2.1]octane framework in oxidative sulfonamidation of 1,5-hexadiene / Shainyan B. A., Moskalik M. Y., Astakhova V. V., Schilde U. // Tetrahedron. – 2014. – V. 70, № 30. – P. 4547-4551.

166. Астахова В. В. Окислительное циклоприсоединение электронодефицитных аренсульфонамидов к 1, 5-гексадиену / Астахова В. В, Москалик М. Ю, Стерхова И. В, Шаинян Б. А. // ЖОрХ. – 2015. – Т. 51, № 6. – С. 888-892.

167. Moskalik M. Y. Oxidative addition of trifluoromethanesulfonamide to cycloalkadienes / Moskalik M. Y., Shainyan B. A., Astakhova V. V., Schilde U. // Tetrahedron. – 2013. – V. 69, № 2. – P. 705-711.

168. Москалик М. Ю. Окислительное трифламидирование 1, 3-циклооктадиена. Перегруппировка с сужением цикла / Москалик М. Ю., Астахова В. В., Ушаков И. А., Шаинян Б. А. // ЖОрХ. – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 445-446.

169. Concepción J. I. Intramolecular hydrogen abstraction. Iodosobenzene diacetate, an efficient and convenient reagent for alkoxy radical generation / Concepción J. I., Francisco P. G., Hernández R., Salazar J. A., Suárez E. // Tetrahedron Lett. – 1984. – V. 25, № 18. – P. 1953-1956.

170. Hopkins M. D. PhI(OAc)₂ and iodine-mediated synthesis of N-alkyl sulfonamides derived from polycyclic aromatic hydrocarbon scaffolds and determination of their antibacterial and

cytotoxic activities / Hopkins M. D., Ozmer G. L., Witt R. C., Brandeburg Z. C., Rogers D. A., Keating P. E., Petcoff P. L., Sheaff R. J., Lamar A. A. // Org. Biomol. Chem. – 2021. – V. 19, № 5. – P. 1133-1144.

171. Ganin A. S. Heterocyclization and solvent interception upon oxidative triflamidation of allyl ethers, amines and silanes / Ganin A. S., Moskalik M. Y., Astakhova V. V., Sterkhova I. V., Shainyan B. A. // Tetrahedron. – 2020. – V. 76, № 33. – P. 131374.

172. Cetiner S. Polymerization of pyrrole derivatives on polyacrylonitrile matrix, FTIR–ATR and dielectric spectroscopic characterization of composite thin films / Cetiner S., Karakas H., Ciobanu R., Olariu M., Kaya N. U., Unsal C., Kalaoglu F., Sarac A. S. // Synth. Met. – 2010. – V. 160, № 11. – P. 1189-1196.

173. Moskalik M. Y. Divergent reactivity of divinylsilanes toward sulfonamides in different oxidative systems / Moskalik M. Y., Astakhova V. V., Shainyan B. A. // RSC Advances. – 2020.
- V. 10, № 66. – P. 40514-40528.

174. Moskalik M. Y. Oxidative sulfonamidation of O-containing vinylsilanes. A new route to novel heterocycles and amidines / Moskalik M. Y., Garagan I. A., Ganin A. S., Astakhova V. V., Sterkhova I. V., Shainyan B. A. // J. Organomet. Chem. – 2021. – V. 951. – P. 122010.

175. Бондарева С. О. Гидролиз 1,2-дизамещенных имидазолинов в водной среде / Бондарева С. О., Лисицкий В. В., Яковцева Н. И., Муринов Ю. И. // Изв. Ак. Наук. – 2004. – Т. 53, № 4. – С. 803-807.

176. Shainyan B. A. A convenient synthesis and structure of *N*-trifluoromethylsulfonylamidines / Shainyan B. A., Meshcheryakov V. I., Sterkhova I. V. // Tetrahedron. – 2015. – V. 71, № 41. – P. 7906-7910.