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

На правах рукописи

ГАНИН АНТОН СЕРГЕЕВИЧ

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ АМИДИРОВАНИЕ И ТРИФЛАМИДИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

02.00.03 - органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Шаинян Баграт Арменович

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ4
ГЛАВА 1. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СУЛЬФОНАМИДИРОВАНИЕ КАК ПУТЬ К
АЗОТИСТЫМ ЛИНЕЙНЫМ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ
(Литературный обзор)9
1.1 Реакции присоединения сульфонамидов к алкенам и диенам9
1.2 Реакции присоединения непредельных сульфонамидов25
1.3 Реакции присоединения N-алкил и N-аллилзамещённых
сульфонамидов
ГЛАВА 2. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ТРИФЛАМИДИРОВАНИЕ
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
(Обсуждение результатов)
2.1. Взаимодействие <i>N</i> -фенилтрифторметансульфонамида с алкенами в
системе t-BuOCl-NaI-MeCN
2.2. Взаимодействие <i>N.N</i> '-бис(трифторметансульфонамидо)метана со
стиролом в системе <i>t</i> -BuOCl-NaI-MeCN
2.3. Реакции окислительного сульфонамидирования N-аллил- и N,N-
диаллилтрифторметансульфонамида в системе <i>t</i> -BuOCl-NaI-MeCN53
2.4. Реакции окислительного карбоксамидирования <i>N</i> -аллил- и <i>N</i> , <i>N</i> -
диаллилтрифторметансульфонамида в системе <i>t</i> -BuOCl-NaI-MeCN64
2.5. Взаимодействие аллильных производных гетероатомных соединений с
трифторметансульфонамидом в окислительных условиях66
2.6. Конкурентная ассоциация N,N' -(3-алкоксипропан-1,2-диил)-
бис(трифламидов) и N -(5-иодометил)-4-[(трифлил)морфолин-3-
ил)метил]трифламида в различных агрегатных состояниях80
ГЛАВА 3. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДРОБНОСТИ (Экспериментальная
часть)
3.1. Реакции <i>N</i> -замещенных трифторметансульфонамидов с алкенами87
3.2. Реакции <i>N</i> -аллилпроизводных трифтометансульфонамида с амидами
сульфоновых и карбоновых кислот94

3.3.	Реакции	аллилзамещенных	гетероатомных	соединений	c	
трифторметансульфонамидом						
3.4. B	нутримолек	улярная циклизация ам	иидинов в имидазол	шны11	16	
выво	ОДЫ			1	20	
СПИС	СОК ЛИТЕР	АТУРЫ			122	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Химия фтора является одной из перспективных и активно развивающихся областей современной органической химии. Синтез и свойств фторорганических соединений исследование привели к важным результатам как в практическом, так и в теоретическом плане. Область применения фторорганических соединений постоянно расширяется. Красители, содержащие в своей структуре трифторметильную группу, обладают повышенной стойкостью к свету, кислороду воздуха, механическим воздействиям. В медицине давно известны водные эмульсии некоторых перфторорганических веществ (перфторэфиры, перфторамины), которые являются активными переносчиками кислорода (кровезаменитель перфторан). Анестетики вида СГ₃СНХҮ (X, Y = галоген) и депрессанты (трифтораминазин) являются слаботоксичными и эффективными лекарственными средствами. Теоретический интерес связан с электроотрицательностью малым размером атома перфторалкильных групп, которые обусловливают уникальные свойства и специфическую реакционную способность многих фторорганических соединений, отличную от таковой у их нефторированных аналогов.

Одной из особенно интересных областей фторорганической химии является химия трифлатов — производных самой сильной органической кислоты, трифторметансульфоновой, CF₃SO₃H. Её соли — трифлаты металлов — применяются как катализаторы различных реакций, в том числе как воднотолерантные кислоты Льюиса, многие органические соли — как ионные жидкости, незамерзающие при очень низких температурах; а многие ее производные являются инсектицидами, пестицидами, фунгицидами в сельском хозяйстве и медицине.

Трифторметансульфонамид $CF_3SO_2NH_2$ и его производные представляют собой самый многочисленный класс производных трифторметансульфоновой кислоты (трифламидов), обладающих высокой кислотностью, каталитической активностью и специфическими химическими свойствами. Специфическое

химическое поведение трифламидов нельзя объяснить просто электроноакцепторными свойствами СР₃ группы, так как она отделена от атома азота сульфонильной группой, которая сама по себе является сильным электроноакцептором. Было выдвинуто предположение, что сильный сульфонильной эффект электроноакцепторный группы SO_2 подводит сульфонамиды к такому порогу реакционной способности, за которым даже умеренный эффект группы CF₃ обеспечивает сравнительно переход количественных отличий в качественные в сравнении с нефторированными Высокая **NH**-кислотность трифламидов сульфонамидами. способствует образованию внутри- и межмолекулярных связей с участием NH-протона и основных центров в той же молекуле, или в молекулах других веществ в реакционной смеси, или молекул растворителя. Такие гомо- и гетероассоциаты могут быть достаточно прочными и сохраняться даже в газовой фазе при нагревании, как это было показано ранее в нашей лаборатории.

Химия трифламидов сочетает специфику фторорганических соединений с химией сульфонамидов, представляющих большой практический интерес, в особенности, как биологически активных соединений — сульфамидные препараты давно и успешно используются в практической медицине. Все вышеизложенное делает трифламид и его производные перспективными и интересными объектами исследования, а их изучение — важной задачей современной теоретической и синтетической органической химии.

Настоящая диссертация представляет собой продолжение работ по взаимодействию трифламида и его производных с непредельными соединениями — алкенами и диенами — в окислительных условиях. Работа выполнена в лаборатории элементоорганических соединений Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН в соответствии с планом НИР по теме: «Направленный синтез, изучение строения и реакционной способности сульфонамидов, азолов, трифламида и гетероатомных производных кремнийорганических соединений» (№ рег. АААА-А16-116112510006-4). Исследования были поддержаны грантами РФФИ: № 16-33-00313-мол_а «Окислительное присоединение фторированных

амидов карбоновых и сульфоновых кислот и их аналогов к диенам и ацетиленам, как путь к новым азотсодержащим гетероциклам»; № 17-03-00213_а: «Новые гетероциклические и непредельные соединения на основе трифторметансульфонамида — синтез, строение, реакционная способность»; № 18-33-20131 мол_а-вед «Новые гетероциклические N-сульфонилзамещённые производные на основе окислительного сульфонамидирования непредельных силанов».

<u>Цель работы:</u> систематическое изучение реакций окислительного присоединения трифламида и его аналогов к алкенам и аллилсодержащим гетероатомным субстратам; изучение строения и реакционной способности полученных продуктов.

В связи с поставленной целью решались следующие задачи:

- 1. Исследование особенностей взаимодействия N-фенилтрифторметансульфонамида и N,N'-бис(трифторметансульфонамидо)метана с алкенами в окислительных условиях.
- 2. Изучение реакции трифламида с аллилсодержащими гетероатомными соединениями в окислительных условиях.
- 3. Изучение реакции трифламида, трифторацетамида и аренсульфонамидов с *N*-аллилпроизводными трифламида в окислительных условиях.

Научная новизна и практическая значимость работы.

- Впервые изучены реакции *N*-фенилтрифламида с алкенами в системе (*t*-BuOCl + NaI). Вначале идет электрофильное иодирование реагента в бензольное кольцо, а затем полученный *N*-(иодофенил)трифламид реагирует с алкенами как амидирующий агент.
- Впервые изучено окислительное амидирование *N*-аллил- и *N,N* диаллилтрифламида. Обнаружено принципиально различное направление их реакций с трифламидом, аренсульфонамидами и трифторацетамидом.
- Осуществлена однореакторная сборка 1,5-диазокановых и 3,7,9-триазабицикло[3.3.1]нонановых циклов в окислительной реакции *N,N*-диаллилтрифламида с трифламидом.

- На основе реакции *N*-аллилтрифламида с аренсульфонамидами и карбоксамидами синтезирован 2,5-бис(хлорметил)-1,4-бис[(трифторметил)сульфонил]пиперазин.
- Впервые исследовано трифламидирование аллиловых эфиров и аллилсиланов в разных окислительных системах. Показано, что аллилсиланы претерпевают десилилирование.
- Получен широкий ряд *N*-трифторметилсульфонилзамещенных амидинов, линейных и циклических аминоэфиров. Для некоторых продуктов изучено равновесие между различными типами ассоциатов в разных фазах.
- Разработан метод синтеза имидазолинов путем гетероциклизации βбромзамещенных амидинов под действием оснований в мягких условиях с близкими к количественным выходами.

Достоверность и надежность результатов обеспечена использованием современных методов синтеза, тщательного разделения смесей продуктов с помощью колоночной хроматографии, и идентификации и анализа синтезированных соединений методами спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²⁹Si, масс спектроскопии, в том числе высокого разрешения (HRMS), рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии, элементного анализа.

Личный вклад автора. Включенные в диссертацию результаты получены лично автором непосредственном участии. Соискатель ИЛИ при его самостоятельно планировал эксперименты, проводил синтез, разделение, выделение и очистку продуктов, подготовку образцов для анализа, принимал активное участие в обсуждении результатов, интерпретации спектральных данных, в подготовке и написании публикаций.

Апробация работы и публикации. Отдельные результаты настоящей работы были представлены на Всероссийских и Международных конференциях: «V научные чтения, посвященные памяти академика А. Е. Фаворского» (Иркутск, 2017); XX научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» имени профессора Л.П. Кулёва (Томск, 2019); «VI научные чтения,

посвященные памяти академика А. Е. Фаворского» (Иркутск, 2020). По материалам диссертации опубликованы 6 статей и тезисы 3 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 139 страницах машинописного текста, включает 11 таблиц, 14 рисунков и 92 схемы. Первая глава (литературный обзор) посвящена обобщению и анализу существующих подходов к синтезу сульфонамидных соединений путём реакций сульфонамидов с непредельными соединениями под действием окислителей. Результаты собственных исследований представлены и обсуждены во второй главе; необходимые экспериментальные подробности приведены в третьей главе. Завершается работа выводами и списком цитируемой литературы (155 наименования).

ГЛАВА 1. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СУЛЬФОНАМИДИРОВАНИЕ КАК ПУТЬ К АЗОТИСТЫМ ЛИНЕЙНЫМ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ (Литературный обзор)

1.1. Реакции присоединения сульфонамидов к алкенам и диенам

Азотсодержащие ациклические гетероциклические И соединения представляют большой интерес во многих областях органической химии, медицинской химии и химической промышленности [1 - 4]. Синтез линейных и гетероциклических соединений, содержащих в своей структуре сульфонамидную группу, имеет огромное значение, поскольку ЭТИ соединения используются в фармацевтике и присутствуют в качестве фрагмента во многих лекарственных препаратах, проявляющих различные виды биологической активности [5], [6].

Одним из путей получения этих веществ является реакции присоединения сульфонамидов к непредельным субстратам, в частности, к алкенам и диенам. Процесс присоединения соединений со связью N–H к углерод-углерод кратным связям является атом-экономным способом образования связи С–N, а потому привлекает в последние годы особое внимание еще и с экологической точки зрения. По типу процесса, методы образования связи С–N можно подразделить на реакции гидроаминирования и окислительного аминирования, в частности галогенаминирования.

В общем случае, реакция гидроаминирования представляет собой присоединение NH группы молекулы к непредельным С–С связям субстрата (в частности, к различным алкенам, диенам, алленам, ацетиленам и субстратам, содержащим перечисленные ненасыщенные фрагменты в различных сочетаниях), что позволяет получать различные продукты как линейного и алициклического, так и циклического и гетероциклического строения (схема 1).

$$\begin{array}{c} H \\ R' \\ H \end{array} \begin{array}{c} H \\ + R - NH_2 \\ \hline \\ R' \\ \end{array} \begin{array}{c} Cond. \\ HN \\ R' \\ \end{array} \begin{array}{c} R \\ H \\ H \\ R \end{array} \begin{array}{c} H \\ HN \\ R \\ \end{array} \begin{array}{c} H \\ HN \\ R \\ \end{array} \begin{array}{c} H \\ R \\ \end{array} \begin{array}{$$

Эти реакции, как правило, протекают в достаточно жестких условиях с использованием металлокомплексных катализаторов и высоких температур. Их рассмотрение выходит за рамки настоящей работы, поэтому ограничимся упоминанием большого обзора (>100 страниц и >1000 ссылок) Gooßen и соавт. [7].

В отличие от этого, окислительное аминирование и амидирование, в частности, амино(амидо)галогенирование, представляет собой присоединение NH группы реагента к непредельным субстратам под действием либо окислителей, содержащих связи O–Hlg или N–Hlg и генерирующих в ходе реакции активную аминную функцию HNHlg, либо использование предварительно активированного реагента, например, содержащего группу NCl₂.

Для реакций первого типа вначале идет электрофильное присоединение катиона галогена с образованием промежуточного галогенониевого иона, с последующим его раскрытием путем нуклеофильной атаки типа S_N2 амином с образованием либо линейного, либо циклического продукта реакции (схема 2) [8], [9]:

В отличие от реакций гидроаминирования, продукты аминогалогенирования могут использоваться для дальнейшей функционализации путем замещения атома галогена на соответствующую функциональную группу для приобретения необходимых свойств. В литературе описано множество реакций сульфонамидов и их производных с алкенами и диенами в присутствии различных окислителей или катализаторов. В большинстве своём, эти взаимодействия приводят к образованию трёхчленных циклов — азиридинов. Однако продуктами гетероциклизации могут быть и соединения, имеющие в своём составе не только азиридиновый, но и пирролидиновый, пирролиновый или пиперазиновый фрагменты.

Существует довольно много окислительных систем, используемых в реакциях окислительного аминирования. Например, в 2006 г. японской группой исследователей под руководством *S. Minakata* для окислительного присоединения сульфонамидов к алкенам была предложена система *t*-BuOCl/NaI в ацетонитриле. В данной системе продуктами, в основном, являлись *N*-арилсульфонилазиридины (схема 3) [9]:

Схема 3
$$R = Ph, R_1 = Ts (95\%)$$

$$R = Ph, R_1 = o-Ns (66\%)$$

$$R = Ph, R_1 = n-BuSO_2 (92\%)$$

$$R = Ph, R_1 = Me_3Si(CH_2)_2 (97\%)$$

Отмечено что на выход продукта в данной реакции влияет природа заместителя R_1 в сульфонильной группе R_1SO_2 , влияющая на основность амидного атома азота.

Позднее, в 2013 г., для синтеза *N*-тозилазиридинов путем окислительного сульфонамидирования был предложен способ активации тозиламида путем его перевода в соединение гипервалентного иода — N-тозилиминофенилиодинан, [10] (схема 4). Был предложен радикальный механизм данной реакции. В качестве

субстратов использовали стирол, n-метоксистирол, n-хлорстирол, n-нитростирол, фуллерен C_{60} .

Схема 4
$$R \xrightarrow{PhI=NTs/I_2/Bu_4NI} MeCN, 25°C, 3 ч$$

$$R = Ph (94%)$$

Несколько раньше были получены и орто-алкоксизамещенные иминоиодинаны [11] по реакции 2-иодфенольных эфиров с надуксусной кислотой с последующей обработкой *п*-толуолсульфонамидом в метаноле в основных условиях (схема 5).

Схема 5

Полученные таким способом фенилиминоиоданы вступали в реакцию с алкенами, давая азиридины (схема 6).

Недавно на примере N-ацилиминоиодинанов было показано, что присутствие в орто-положении не алкокси, а метоксиметильной группы CH_2OMe заметно стабилизирует реагент благодаря внутримолекулярной MeO···I координации (стерически невозможной для орто-алкоксизамещенные иминоиодинанов). Этот интересный эффект может оказаться полезным и в N-сульфонилиминоиодинанах, расширяя препаративные возможности метода [12].

При использовании катализатора на основе солей меди реакция N-фенилсульфонилиодинана со стиролом дает азиридины с количественным выходом [13].

Описана модификация тетраметилциклоундека-2,6,10-триенона, выделенного из экстракта имбиря, по реакции с бензолсульфонамидом в системе PhI(OAc)₂/KI при комнатной температуре с образованием N-сульфонилазиридина путем присоединения по несопряженной, удаленной от карбонила C=C связи [14] (схема 7).

Схема 7

В работах [15], [16] описаны реакции бромсульфонамидирования в мягких условиях (при комнатной температуре и использовании катализаторов на основе меди, марганца и ванадия) стирола (схема 8):

Схема 8

$$R_1$$
 — R_2 — R_2 — R_2 — R_1 — R_2 — R_2 — R_2 — R_3 — R_4 — R_4 — R_5 — R_5 — R_6 — R_6

 $R_2 = H$, алкил, COR, CO₂R

Следует отметить, что при использовании в качестве катализатора только N-бромсукцинимида (в отсутствие солей металлов) и при наличии в *пара*-положении фенильного кольца в субстрате метокси группы, в тех же условиях реакция идёт хемоселективно по пути гидроаминирования и региоселективно с образованием исключительно Марковниковского продукта (схема 9):

Это объясняется тем, что образующийся на первой стадии реакции N-бромтозиламид TsNHBr активно реагирует с электрононасыщенной двойной связью *п*-метоксистирола (активированной сопряжением с ОМе группой), а далее полученный N-Br-содержащий аддукт бромирует следующую молекулу тозиламида с образованием конечного аддукта Марковниковского типа (схема 10):

$$Cxema\ 10$$

$$TsNH_2$$

$$NBS$$

$$TsNHBr$$

$$XH$$

$$Br-N-Ts$$

$$MeO$$

$$XH = сукцинимид$$

С хорошим выходом продукт бромсульфонамидирования был получен по реакции циклопентена с тозиламидом в системе N-бромсукцинимид/этилацетат с добавкой хлорида железа (II) [17] (схема 11):

Аналогично идет и исследованная в той же работе реакция бромамидирования при замене тозиламида на различные замещённые карбоксамиды.

Региоселективность бромсульфонамидирования зависит от окислительной системы. В работе китайских химиков [18] стиролы вводили в реакцию с тозиламидом при одновременном присутствии фенилиодозодиацетата и NBS (схема 12):

Схема 12

R = H, общий выход: 59% R = Cl, общий выход: 56%

В этом случае, были получены продукты присоединения, как по правилу, так и против правила Марковникова. С халконом в тех же условиях образуется лишь один региоизомер продукта аминосульфонамидирования, структура которого отвечает атаке электрофильного атома брома на бензильный атом углерода и атаке сульфонамидного остатка на α-углеродный атом к карбонильной группе, в соответствии с направленным сопряжением в молекуле халкона (схема 13):

Схема 13

Однако, авторы предлагают иной механизм. Отмечая, что механизм неясен, они считают, что молекула TsN(Br)(OAc) атакует субстрат, давая азиридиниевый интермедиат и бромид-анион, который раскрывает цикл по S_N2 механизму (схема 14).

Путь через бромониевый катион авторы исключают, так как он, по их мнению, должен давать другой региоизомер. На наш взгляд, это не вполне убедительно, поскольку все то же самое может получиться и при раскрытии бромониевого катиона анионом $[TsN(OAc)]^-$.

В работе [19] те же авторы реализовали реакцию бромсульфонамидирования в водной среде (схема 15). Это было сделано с учетом предыдущих исследований [20], показавших, что реакцию можно проводить в воде, промотируя процесс кислотой Бренстеда.

общий выход: 60%

Интересная зависимость стереохимического направления азиридинирования обнаружена в работе на примере О-защищенного пентенола [21]. Были предложены два пути прямого азиридирования — под действием реагента Шарплесса (хлорамин-Т) и фенилтриметиламмоний трибромида, как в работах [22], [23], и при действии фенилиодинана PhI=NSO₂Ar и солей меди (I) или (II), как в работе [24] (схема 16).

Наибольший общий выход (96%) получен для О-трет-бутил(дифенил)силил защищенного субстрата. Для незащищенного спирта выход ниже (86%), для других защитных групп еще ниже.

В качестве окислительной системы в реакции присоединения сульфонамида к алкенам для получения азиридинов или N-галогеналкилсульфонамидов может применяться сочетание хлорамин- T/I_2 [25], [26]. Вместо хлорамина-T можно использовать бромамин-T (TsNBrNa). В присутствии комплексного кобальт-порфиринового катализатора в ацетонитриле при комнатной температуре могут быть получены азиридины, даже для стерически затрудненных алкенов в качестве субстратов [27].

Вицинальное внутримолекулярное 1,2-диаминирование алкенов по реакции стирола с N-монозамещенным сульфамидом при действии родиевого катализатора и фенилиодозодиацетата приводит к образованию тиадиазолов [28]. Первой стадией является получение соответствующего азиридина, который потом под действием иодида натрия перегруппировывается в тиадиазол (схема 17):

Схема 17

В многокомпонентной реакции алкенов с тозиламидом и NBS в ацетонитриле в одну стадию были получены различные имидазолины [29]. На первой стадии, как считают авторы, образуется амидин, продукт реакции Риттера,

который после перегруппировки (миграции двойной связи C=N в амидиновом фрагменте от сульфонамидного атома азота к аминному) и элиминирования молекулы HBr циклизуется в имидазолин. Продукты были получены с выходами вплоть до количественных – до 99% (схема 18).

Схема 18

$$R_1$$
 R_2
 R_3
 R_4
 R_3
 R_4
 R_4
 R_5
 R_5

Альтернативой применению внешних окислителей для генерации активных форм сульфонамидов в их реакциях с непредельными соединениями для получения гетероциклических соединений или линейных аддуктов является их взаимодействие с сульфонамидами, предварительно галогенированными по атому азота. Так, например, реакция TsNCl₂ с функционализированным алкеном в присутствии комплексного катализатора FeCl₃-PPh₃ в среде ацетонитрила приводит к образованию гетероцикла, включающего в свой состав молекулу растворителя (ацетонитрила) – продукта типа Риттера [30] (схема 19).

Описана реакция образования азиридинов по реакции $TsNBr_2$ с алкеном в присутствии поташа при комнатной температуре [31]. Авторы предполагают, что реакция идет через образование нитренов путем дегалогенирования исходного дизамещенного сульфонамида. В зависимости от отношения поташ: сульфонамид

варьируется выход реакции (от 1 ммоль поташа -25% полученного азиридина, 2,5 ммоль поташа -84%) (схема 20).

$$Cxema\ 20$$
+ $TsNBr_2$ K_2CO_3 Ph NTs $EtOAc, 25°C, 10-240 мин 25-84%$

При взаимодействии N,N-дибром- или N,N-дихлорбензолсульфонамида с 1,4-дифенилбутадиеном-1,3 были получены N-сульфонил-2,5-бис(галогенметил)- пирролины [32] (схема 21).

В качестве замещенного сульфонамида в реакциях с алкенами и диенами часто используется хлорамин-Т (TsNClNa, реагент Шарплесса). Например, в реакции с *транс*-стильбеном в присутствии фенилтриметиламмоний трибромида получаются *транс*-2,3-дифенил-N-арилсульфонилазиридины [33]. В реакции с электронодефицитными алкенами, например, такими как (*E*)-халконы, при действии фенилиодозодиацетата сульфонамид присоединяется без образования цикла [34]. Однако, при использовании фенилиодозодиацетата в сочетании с N-иодсукцинимидом и катализатором Sc(OTf)₃ можно получить соответствующие азиридины [35]. В реакции хлорамина-Т с циклооктеном в ацетонитриле происходит образование смеси продукта сульфонамидирования и захвата молекулы растворителя (ацетонитрила) – реакция Риттера. Чтобы сместить равновесие в сторону образования амидина, в реакционную смесь добавляли трифторметансульфоновую кислоту [36].

В безводном хлористом метилене в присутствии уксусной кислоты при небольшом нагреве 20%-ный избыток хлорамина-Т присоединяется к 1,3-диенам

в положение 1,4. В данном случае реакция протекает по механизму галоаминирования [37].

N-Хлорсахарин является коммерчески доступным и недорогим реагентом. В реакции со стиролом при охлаждении в среде безводного ацетонитрила он выступает как источник электрофильного атома хлора, а также включается как фрагмент в состав продукта реакции с образованием замещенного имидазолина и, в качестве побочного продукта, азиридина (схема 22) [38].

Схема 22

При использовании водного хлорамина-Т в реакциях с диенами в присутствии пиридина гидробромида в качестве катализатора реакции азиридирования, также можно получить винилазиридины (схема 23) [39].

Для получения винилазиридинов также используют катализаторы на основе серебра и трис-пиразолборатов в реакциях 2,4-диен-1-олов с фенилиодинанами [40], или в реакциях 1,3-диенов с фенилиодинанами в присутствии катализаторов на основе трифлата меди [41]. Данные реакции обладают высокой хемо-, регио- и стереоселективностью.

Гидроаминирование 1,3-диенов, в том числе циклических, под действием металлокомплексных катализаторов на основе висмута и меди было описано в работе [42] (схема 24). Присоединение проходит лишь по одной двойной связи, что открывает путь к непредельным производным амидов, расширяя возможности

дальнейшей трансформации, как строительных блоков для получения, например, лекарственных препаратов. Эта реакция не относится к реакциям окислительного сульфонамидирования, и упоминается лишь в связи с возможностью дальнейшей модификации продукта из-за сохранения легко функционализируемой С=С связи.

$$\begin{array}{c} \text{Cxema 24} \\ & \begin{array}{c} \text{Bi(OTf)}_3 \ (10 \ \text{мол} \ \%) \\ \text{Cu(MeCN)}_4 \text{PF}_6 \ (10 \ \text{мол} \ \%) \\ \text{dppe} \ (4 \ \text{мол} \ \%) \\ \hline & \\ \text{NSO}_2 \text{R} \end{array} \\ & \begin{array}{c} \text{NSO}_2 \text{R} \\ \end{array} \\ & \begin{array}{c} \text{NSO}_2 \text{R} \\ \end{array} \\ \text{X = H, алкил} \\ \text{R = Ph, 4-Me-Ph, 4-MeO-Ph, 4-CF}_3 \text{-Ph, 2-NO}_2 \text{-Ph} \end{array}$$

Реакция N,N-дихлорбензолсульфонамида (дихлорамин-Б, BsNCl₂) с 1замещенными алкенами приводит к 1,4-аддуктам (схема 25) [43]. Использование триэтилбората, как инициатора, при низких температурах (–78°C) в реакциях с 1,3-диенами позволяет получить N-хлор-N-аллиламидные производные, которые в дальнейшем могут вступать во взаимодействие с различными алкенами и образовывать производные пирролидина.

Схема 25

BsNCl₂ +
$$R_1$$
 Et_3B Et_3B

Взаимодействие эфиров коричной кислоты с TsNCl₂ и o-NO₂C₆H₄SO₂NCl₂ как источниками азота и хлора в присутствии катализаторов на основе палладия или меди даёт продукты хлорсульфамидирования. Однако, при использовании родиевых катализаторов, неожиданно протекают реакции циклизации с участием амида, эфира и ацетонитрила с образованием производных 1-тозил-4,5-дигидро-1H-имидазола. Можно добавить, что данные реакции обеспечивают легкий путь к синтезу α , β -диаминопроизводных, которые имитируют α - и β -аминокислоты и, следовательно, важны для изучения пептидомиметиков и белков [44]. Отмечается

возможность реализации механизма, включающего образование галогенониевого или азиридиниевого катионов (ср. с схемой 14), авторы склоняются к последнему.

Наличие атомов фтора в структуре сульфонамидов может менять их химическое поведение. Это может проявляться и в реакциях окислительного присоединения. В лаборатории элементоорганических соединений ИрИХ СО РАН для сравнения поведения нефторированных и фторированных амидов в реакции с 1,4-дифенилбутадиеном-1,3 использовали окислительную систему t-BuOCl+NaI [45]. Трифторметансульфонамид (трифламид) с 1,4-дифенилбутадиеном-1,3 реагирует в два этапа: сначала образуется продукт 1,4-присоединения, затем происходит иодотрифламидирование по двойной связи промежуточного 3-пирролина с образованием полностью замещенного пирролидина с общим выходом 30% (схема 26):

Для сравнения с трифламидом, в данную реакцию были вовлечены рнитробензолсульфонамид (нозиламид), как самый близкий из аренсульфонамидов по NH-кислотности: $pK_a(NsNH_2) = 9.48$, $pK_a(TfNH_2) = 6.39$, и трифторацетамид как представитель фторированных амидов карбоновых кислот. В реакции с нозиламидом был выделен пирролидин с выходом 29%, отличный от полученного с трифламидом (схема 27):

Это связано с тем, что из-за низкой кислотности нозиламида, по сравнению с трифламидом, его производное – NsNHI является менее активным иодирующим агентом, чем TfNHI.

В реакции с трифторацетамидом, кроме галогензамещенного пирролидина, подобного полученному в реакции с нозиламидом, были выделены продукты окислительного трифторацетамидирования с практически количественным общим выходом (98%) (схема 28):

В этих же условиях была исследована и реакция трифламида с 2,3-диметилбутадиеном-1,3 и получен продукт окислительного присоединения с участием обеих двойных связей — 2,4-диметил-3,6-бис(трифторметилсульфонил)-3,6-диазабицикло[3.1.0]гексан [46]. Это первый пример сборки бициклической диазабицикло[3.1.0]гексановой системы в одну препаративную стадию (Схема 29):

В работе [47] авторы протестировали ряд функциональных сульфонамидов как нуклеофилов в реакции 1,4-присоединения (гидроаминирования) к 2-метилбутадиену-1,3 с использованием катализатора на основе палладия. Как и в случае с карбоксамидами, сульфонамиды давали продукты присоединения лишь по одной двойной связи. Образование гетероциклических соединений выявлено

не было. Данная реакция гидроаминирования является селективной по отношению к диену из-за используемого в реакции катализатора и подобранных авторами условий.

Для получения соединений, содержащих в структуре два и более сочлененных (fused) циклов, одним из которых является азиридин, используются реакции фенилиодинана с диенами. В тех случаях, когда реакцию удается остановить на стадии образования моноаддукта, промежуточные продукты могут быть использованы как строительные блоки для синтеза соединений с заданными свойствами путем дальнейшей функционализации [48], [49], [50], [51]. Пример получения такого сочлененного трициклического продукта приведен на схеме 30.

В реакциях фенилиодинанов RN=IPh с сопряженными циклическими и линейными 1,3-диенами в ацетонитриле при комнатной температуре образуется широкий ряд замещенных 2-алкенилазиридинов или 3-пирролинов в случае с изопреном, 2,3-диметилбута-1,3-диеном и циклоокта-1,3-диеном [52]. Авторы [53] объяснили образование пирролинов в реакции иодинанов с сопряженными 1,3-диенами в присутствии катализатора на основе комплекса меди через образование 2-винилазиридинов, которые при нагревании до 100°С перегруппировываются в пирролины. Данная реакция формально представляет собой [4+1]-присоединение иодинана к диену, так как сначала происходит [2+1]-присоединение к диену с дальнейшей изомеризацией в пирролины (схема 31).

Таким образом, взаимодействие сульфонамидов и их производных с различными алкенами и диенами в условиях окислительной активации приводит к широкому ряду самых разнообразных линейных (галогенсульфонамиды) и соединений (азиридины, гетероциклических пирролины, пирролидины, имидазолины). Данные вещества могут применяться как строительные блоки в тонком органическом синтезе, как биологически активные и лекарственные вещества в фармакологии, как модификаторы природных веществ. В случае с фторсодержащими амидами (трифламид, трифторацетамид) реакции часто протекают отлично от реакций нефторированных аналогов в тех же условиях изза сильного электроноакцепторного эффекта фторированных заместителей, резко меняющего основность реагентов. Благодаря нетривиальному, непредсказуемому поведению фторсодержащих амидов, изучение реакций присоединения к непредельным соединениям с их участием является интересным направлением, лежащим на стыке синтетической органической химии, химии сульфонамидов и химии фтора.

1.2. Реакции присоединения с участием непредельных сульфонамидов

Внутримолекулярные реакции непредельных сульфонамидов представляют собой один из простых способов получения азотсодержащих гетероциклических соединений. В этом случае молекула субстрата содержит одновременно как источник азота, так и непредельную составляющую.

Так, реагент Шарплесса в присутствии элементного иода превращает δ,εненасыщенный тозиламид в N-2-иодометилтозилпирролидин в мягких условиях [54] (схема 32).

В случае внутримолекулярной реакции N-алкенилнозиламида с фенилиодозодиацетатом и имидом трифторметансульфоновой кислоты образуются замещённые пирролидины и пиперидины с хорошими выходами после оптимизации условий реакции [55]. Для получения циклических соединений в данных реакциях применяются также соли меди(II) [56]. Авторы отмечают региоселективность реакций бромсульфонамидирования.

N-Аллил-N-хлортозиламид реагирует с алкенами в среде бензола в присутствии азотистого основания [57]. Предполагается свободнорадикальный механизм [3+2] циклоприсоединения с образованием замещённых пирролидинов.

В работе [58] путем варьирования условий внутримолекулярного бромсульфамидирования δ , ϵ -N-алкенилсульфонамидов удалось добиться практически количества выхода продукта (схема 33):

Также реакции циклизации N-замещенных сульфонамидов для получения соединений пирролидинового ряда проводят, используя катализатор на основе поливалентного фосфора и сочетания N-хлорсукцинимид/ I_2 [59], или под

действием аминотиокарбаматов [60], или под действием производного фосфорной кислоты [61].

Каталитическое энантиоселективное окислительное аминирование Nзамещенных сульфонамидов было рассмотрено на примере синтеза хиральных индолинов и пирролидинов под действием комплекса трифлат меди(II) с хиральным лигандом при действии кислорода O_2 в качестве окислителя и стабильного радикала (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксила (ТЕМРО) [62]. Реакция протекает с высокой энантиоселективностью, энантиомерный избыток (*ee*) достигает 92% (схема 34).

Схема 34

$$\begin{array}{c}
\text{Cu(OTf)}_{2} \text{ (0.2 экв)} \\
\text{L* (0.25 экв)} \\
\text{ТЕМРО, [O], K}_{2}\text{CO}_{3}, \\
\text{нагрев, PhCF}_{3}, 24 \text{ ч}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{До 92\%} \\
\text{Рh} \\
\text{Ph} \\
\end{array}$$

Предложен энантиоселективный синтез насыщенных азагетероциклов с группой SCF₃ в боковой цепи путем внутримолекулярного присоединения ненасыщенных нозиламидов с использованием бифункционального катализатора на основе селена [63]. Метод позволяет получать фторированные пирролидины и/или пиперидины с высоким выходом (93–99%) (схема 35).

 $R_1=$ Et, Гексил, CH2CH2Ph, i-Bu, Ph, 2-Me-Ph, 3-Me-Ph, 4-Cl-Ph, 4-Br-Ph, 4-MeO-Ph, 2-Нафтил, 2-Тиенил, H, Пентил $R_2=$ H, Me.

С высоким выходом идет и внутримолекулярная окислительная циклизация гомоаллильных сульфонамидов в присутствии PhI(OAc)₂ и KBr как источника брома. Продуктом реакции являются 2-замещенные 4-бромпирролидины [64] (схема 36).

R = Ph, 4-CH₃-Ph, 4-MeO-Ph, 2,3-Di-MeO-Ph, 2-Cl-Ph, 1-Hафтил, 2-CF₃-Ph, 4-F-Ph, 4-NO₂-Ph

Также, в реакциях внутримолекулярного присоединения непредельных сульфонамидов, вместо бромида калия может использоваться иодид калия как источник иода [65], [66].

Реакции рециклизации с расширением алкиленциклопропанового кольца до пиперидинового при действии сульфонамида и катализатора на основе комплекса золота с трифенилфосфином описаны в работе [67]. Механизм реакции авторами описывается как одновременный процесс координации металла катализатора по двойной связи и атаки молекулы сульфонамида на атом углерода с последующим внутримолекулярным присоединением образующегося γ , δ -непредельного сульфонамида, приводящим к 2,2-дизамещенным пирролидинам (схема 37).

 R_1 = 2-Me-Ph, 3-Me-Ph, 4-Me-Ph, 2-MeO-Ph, 1-Нафтил, Ph, 4-EtO-Ph, 4-Cl-Ph, 3-Br-Ph, μ -C $_4$ H $_9$, μ -C $_7$ H $_{15}$ R_2 = H, Me, n-C $_4$ H $_9$

Внутримолекулярная циклизация N-Boc-N'-δ,ε-непредельного сульфамида с использованием в качестве источника брома бромидов щелочных металлов, а также NBS, рассмотрена в работе [68]. Производные тетрагидропирроло[1,2-b][1,2,5]тиадиазолов получены с выходами вплоть до количественных (схема 38).

Схема 38

источник брома: NiBr₂, CuBr₂, NBS, CaBr₂*2H₂O, KBr

Для получения полициклических структур в реакциях присоединения Nнепредельных сульфонамидов используют и ацетат меди(II) [69].

Внутримолекулярное азиридинирование 2-винилбензолсульфонамида под действием $PhI(OAc)_2$ в присутствии катализатора на основе родия приводит к интересному трициклическому сочлененному продукту (схема 39) [70]. Данный синтез был отправной точкой для получения большого количества субстратов, включающих в свои структуры как сульфонамидную группу, так и двойную связь.

$$NH_2$$
 $S=0$ NH_2 NH_2

растворитель: CH_2Cl_2 , C_6H_6 , MeCN

Описаны внутримолекулярные реакции непредельных сульфонамидов, катализируемые солями меди и кальция в среде ацетонитрила [71]. Данный метод позволяет получать бициклические сульфонамиды, которые в дальнйшем могут, в зависимости от строения исходного субстрата — сульфонамида, либо перестроиться в соответствующие тиазинан-дионы, либо происходит раскрытие азиридинового кольца под действием нуклеофила (схема 40).

Схема 40

Для синтеза шести- и семичленных хлорметилзамещённых гетероциклов, таких как пиперазиноны, тетрагидрохиноксалины, или бензодиазепиноны из неактивированных алкенов, в работе [72] были использованы катализаторы на основе палладия. Единственный окислитель, оказавшийся эффективным в данных условиях, был N-хлорсукцинимид (схема 41).

Схема 41

Реакции внутримолекулярного гидроаминирования диенов известны в литературе [7]. Ограничимся несколькими примерами для иллюстрации. Как правило, используют металлокомплексные катализаторы [73-75]. Например, описано внутримолекулярное гидроаминирование 1,3-диенов для синтеза бициклических соединений, таких как гексагидроиндолы и октагидроциклогепта[*b*]пирролы [76]. Показано, что сульфонамид, включающий в свою структуру циклогексадиеновый фрагмент, может циклизоваться под действием катализатора на основе одновалентного золота. Предполагается, что реакция идет по механизму 1,4-присоединения (схема 42).

Энантиоселективная циклизация γ и δ -алкенилсульфонамидов со стиролами под действием трифлата меди(II) приводит к широкому ряду продуктов присоединения [77].

Окислительная циклизация γ - и δ -алкениларилсульфонамидов для синтеза азотсодержащих гетероциклов описана в работе [78]. Реакция катализируется хиральным комплексом меди(II), а в качестве окислителя был использован оксид марганца(IV). Различные пятичленные гетероциклы и тетрагидроизохинолины были синтезированы с хорошими выходами (схема 43).

 $R_1 = H$, Me, Ph, $-CH_2(CH_2)_2CH_2$ -, $-CH_2(CH_2)_3CH_2$ - $R_2 = H$, Me, Cl, OMe

Используя различные катализаторы на основе серебра и золота в реакциях внутримолекулярного аминофторирования гексенаминов в нитрометане при нагревании, были получены продукты циклизации с хорошими выходами [79].

Реакции внутримолекулярного присоединения сопряжённых аминодиенов под действием NBS описаны в работе [80]. Используя тозильную группу в качестве защитной, были получены соответствующие продукты галогенирования по терминальной двойной связи и циклизации по интернальной двойной связи диена (схема 44).

Продукты образуются с высокими выходами и диастереоселективностью.

В работе [81] описана внутримолекулярная циклизация первичных и вторичных сульфонамидов, содержащих терминальную двойную связь в δ,ε-положении к атому азота (схема 45), а также межмолекулярная циклизация с неактивированными алкенами в присутствии фотокатализатора на основе иридия (схема 46). Реакции проводили при комнатной температуре в различных растворителях и при воздействии излучения с определённой длиной волны (blue LED). Данный метод отличается от других (без светового излучения) тем, что межмолекулярная реакция циклизации протекает против правила Марковникова.

О
$$R_1$$
 фотокатализатор (2 мол %) R_2 R_2 R_2 R_2 R_3 R_4 R_4 R_5 R_5 R_5 R_5 R_5 R_6 R_6

фотокатализатор на основе комплекса иридия с фторзамещенными пиридинами

растворитель: PhCF₃, CH₂Cl₂, ClCH₂CH₂Cl, THF

H-атом донор: 2,4,6-TRIР тиофенол, тиофенол, t-додекантиол, BHT, Ph₂CHCN

Следует отметить, что один и тот же тип присоединения (атом водорода к терминальному, а сульфонамидный остаток к интернальному олефиновому углероду) на схеме 45 формально отвечает продукту присоединения по правилу Марковникова в случае терминально незамещенного олефина, и продукту анти-Марковниковского присоединения для терминально дизамещенных олефинов. На схеме 46 региоселективность циклоприсоединения отвечает течению реакции против правила Марковникова [81].

Схема 46

Внутримолекулярное бромоаминирование О-аллил-N-гидрокситозиламидов под действием бромацетамида приводит к изоксазолидинам путем 5-эндо-темциклизации (правила циклизации Болдуина см. в [82] и [83]) (схема 47). Реакция *транс*-диастереоселективно идет хорошим выходом. Получаемые ПУТЬ бромозамещенные изоксазолидины открывают другим полезным строительным блокам, таким как 2-азидоаминоспирты, диаминоспирты и азиридины [84].

Также производные изоксазолидинов могут быть получены по реакции непредельных гидроксиаминов с замещенными аминами при использовании катализатора на основе двухвалентной меди, основания и молекулярных сит [85]. Различия в химическом поведении *N*-сульфонил-2,4-диенамидов, содержащих в своей структуре карбонильную группу, рассматривалась в работе [86]. Так, реакция N-сульфонилдиенамида при кипячении в *о*-ксилоле в течение 4 ч приводит к 6-эндо циклизации субстрата в замещённый дигидропиридинон (схема 48). Авторам удалось доказать, что именно тозильная группа при атоме азота и эфирная группа в С₃-положении субстрата являются важными составлющими для термических реакций 6-эндо циклизации таких соединений.

В зависимости от условий, в частности от окислителя и катализатора, непредельные сульфонамиды, содержащие карбонильную группу, циклизуются либо по атому азота, образуя соответствующий лактам, либо по атому кислорода карбонильной группы, приводя к замещенным тетрагидропиранам [87].

Суммируя результаты данного раздела, можно констатировать, что реакции внутримолекулярного присоединения непредельных сульфонамидов позволяют получать N-, N,O-, и N,S-гетероциклы. Большинство данных реакций проходят без образования побочных продуктов, что позволяет получать гетероциклические соединения с хорошим выходом.

1.3. Реакции присоединения N-алкил и N-аллилзамещённых сульфонамидов

Китайские ученые, в продолжение исследований по присоединению сульфонамидов к алкенам с использованием окислителей на основе брома, предложили простую систему на основе NBS для бромсульфонамидирования с

участием вторичных сульфонамидов, не содержащую металлокомплексных катализаторов (схема 49) [88].

Схема 49

$$R = Ph, 4-Me-Ph, 4-Br-Ph, 4-NO2-Ph, 2-Cl-Ph$$
 $R = Ph, 4-Me-Ph, 4-Br-Ph, 4-NO2-Ph, 2-Cl-Ph$
 $R = Ph, 4-Me-Ph, 4-Br-Ph, 4-NO2-Ph, 2-Cl-Ph$

Авторы утверждают, что данный метод имеет большой потенциал в фармацевтической химии, так как продукты бромсульфонамидирования могут вводиться в реакции нуклеофильного замещения брома на различные группы, приводя к полезным органическим блокам, в том числе для внутримолекулярной циклизации (схема 50):

Схема 50

Региоселективность реакций N-алкилтозиламидов с α,β-ненасыщенными кетонами в среде хлористого метилена в присутствии NBS и катализатора – диацетата никеля – отвечает электрофильной атаке сульфонамидного атома азота на α-углеродный атом к карбонильной группе и нуклеофильной атаке атома брома на β-углеродный атом [89] (схема 51). Такое направление реакции совпадает с приведенным выше на схеме 13 для аналогичной реакции с первичными сульфонамидами – ср. с данными работ [18] и [34].

$$R_1$$
 = Ph, 4-F-Ph, 4-Cl-Ph, 4-Br-Ph, 2-Cl-Ph, 4-Me-Ph R_2 = Ph, 4-Cl-Ph, 4-Br-Ph, 4-Me-Ph R_3 = Me, Et

В работе [90] описано взаимодействие N-фенилтозиламида с N-арил-N-алленилтозиламидами в присутствии N-иодсукцинимида. Результатом реакции является продукт региоселективного иодоамидирования с присоединением атома иода к центральному, а тозиламидного остатка — к терминальному углероду аллильной группы. Присоединение по второй двойной связи не идет даже с избытком тозиламида (схема 52).

Схема 52

Для получения C_2 -алкилированных бензооксазолидинов была использована реакция присоединения сульфонамидоспиртов к винилацетату, катализируемая n-толуолсульфокислотой [91]. Данная реакция интересна тем, что представляет собой [4 + 1] циклоприсоединение с отщеплением молекулы уксусной кислоты от винилацетата с образованием оксазолидинового фрагмента (схема 53):

88%

Интересная зависимость региоселективности реакции гетероциклизации *о*-гидрокситозиламида с 1,3-бутадиенами от растворителя обнаружена в недавней работе [92]. Реакция катализируется диацетатом палладия, в качестве окислителя используют молекулярный кислород (схема 54). Продукты реакции представляют собой производные 1,4-бензоксазина, структурная часть которого присутствует во многих биологически активных молекулах [93], [94].

Реакция идет как [4 + 2]-циклоприсоединение только по одной двойной связи бутадиена, причем в ДМСО к терминальному углероду диена присоединяется атом гидроксильный атом кислорода, а в ацетонитриле — сульфонамидный атом азота. Вместо гидроксигруппы можно использовать сульфонамидную группу, при этом получаются производных тетрагидрохинолина [95].

В работе [79] было впервые описано внутримолекулярное региоселективное аминофторирование неактивированных алкенов солями арилдифториодония. В хиральной форме (содержащие в *о*-положениях бензольного кольца хиральные атомы углерода) эти соли позволили впервые получить энантиомерно чистые 2-фторпиперидины и азепаны с высокими препаративными и оптическими выходами.

Большой ряд стиролов, замещенных как в кольце, так и у терминального олефинового углерода, был изучен в реакции диаминирования бис-тозилимидом Ts_2NH в присутствии $PhI(OAc)_2$ в мягких условиях [96]. Реакция протекает без участия катализаторов на основе переходных металлов с выходами от умеренных до хороших (схема 55):

$$\begin{array}{c} R_2 \\ + \text{ HNTs}_2 \end{array} \xrightarrow{PhI(OAc)_2 (1.2 \text{ экв})} \\ R_1 \\ R_1 \\ R_1 \\ R_1 \\ R_2 \\ R_1 \\ R_2 \\ R_2 \\ R_1 \\ R_2 \\ R_2 \\ R_3 \\ R_4 \\ R_1 \\ R_2 \\ R_1 \\ R_2 \\ R_2 \\ R_3 \\ R_4 \\ R_1 \\ R_2 \\ R_2 \\ R_3 \\ R_4 \\ R_4 \\ R_5 \\ R_6 \\ R_6 \\ R_6 \\ R_7 \\ R_8 \\ R_8 \\ R_8 \\ R_9 \\ R$$

Одновременно, та же группа исследователей (K. $Mu\~niz$ et al.) исследовала взаимодействие 1-арил-1,3-бутадиенов с бис-тозилимидом в тех же условиях [97]. Показано, что реакция идет лишь по одной двойной связи диена с образованием продукты вицинального 1,2-диаминирования (схема 56). Интересно, что если исходный диен был представлен в реакции смесью E- и Z-стереоизомеров, то при завершении реакции был получен продукт с E-конфигурацией.

Схема 56
$$R \leftarrow + Ts_2NH \qquad \frac{PhI(OAc)_2}{CH_2Cl_2, 25°C, 12 \text{ ч}} \qquad R \leftarrow NTs_2 \\ R = Ph, 4-Me-Ph, 4-F-Ph, 4-Cl-Ph$$

Описано взаимодействие аренсульфонамидов с алкенами с использованием в качестве окислителя *N*-бромсукцинимида [98]. Основными являются продукты бромсульфонамидирования. Метод является одним из самых эффективных, так как позволяет получать вицинальные галогенамидные фрагменты, являющиеся универсальными блоками для дальнейших реакций нуклеофильного замещения атома галогена.

Вицинальные бис-тозиламидоэтаны реагируют со стиролом по пути [4 + 1] циклизации, региоселективно давая имидазолидины с хорошими и высокими выходами [99]. Реакция катализируется n-толуолсульфокислотой и идет в мягких условиях при использовании в качестве окислителя $PhI(OCOCF_3)_2$. Тот же результат был получен и при использовании трифлата серебра и NBS в тех же условиях [100] (схема 57).

катализатор, окислитель: AgOTf, NBS; p-TSA, PhI(OCOCF₃)₂.

2,2-Диаминирование замещенных алкенов N-алкилсульфонамидами с образованием имидазолидинов при использовании катализатора $PdCl_2(MeCN)_2$ описано и в работе [101].

Сахарин (бензо[d]изотиазол-3(2*H*)-он 1,1-дииоксид), как источник азота, присоединяется селективно по 1,4-положению 1,3-диенов в мягких условиях в присутствии неорганического основания (фосфат калия) и бромида меди(II) как бромирующего NH группу реагента (схема 58). Оптимизация условий реакции позволила повысить выходы до 88% [102]:

Схема 58

Под действием катализатора на основе родия в толуоле замещённые N-аллилтозиламиды циклизуются в пирролины [103]. ¹Н ЯМР-мониторинг реакции позволил установить, что происходит образование смеси *цис*- и *транс*-изомерных пирролинов (схема 59):

Схема 59

R NHTs
$$\frac{\text{RhH(CO)(PPh_3)_2, PPh_3}}{\text{H_2:CO, толуол,}} \qquad \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{N} \\ \text{Ts} \\ \text{52-83\%} \end{array}$$

 $R = Ph, 4-MeO-Ph, 4-F-Ph, 4-CF_3-Ph, 2-CN-Ph$

Взаимодействие хлорамина-Т с несопряжёнными 1,6-диенами в присутствии $AgNO_3$ приводит к изомерам ранее описанного октагидроциклогепта[b]пиррола [76] — замещённым октагидроциклогепта[c]пирролам (схема 60, ср. со схемой 42). Помимо данных бициклических соединений образуются функционализированные циклопентаны, содержащие хлорметильную и тозиламидометильную группы в вицинальном положении. Суммарный выход продуктов составляет 46–60% [104].

$$C$$
 хема 60 $+$ $TsN(Na)Cl$ $\xrightarrow{AgNO_3}$ \xrightarrow{R} R $NTs + R$ Cl $NHTs$

Синтез 3-фторзамещенных N-тозилпиперидинов с хорошими выходами по реакции непредельных сульфонамидов с фторидом серебра с участием источника поливалентного иода — PhI(OPiv)₂ и катализатора диацетата палладия описан в [105] (схема 61). Интерес к фторированным азотсодержащим шестичленным гетероциклам велик из-за их высокой биологической активности — достаточно упомянуть противоопухолевый препарат 5-фторурацил.

Реакции циклизации аллил-N-тозилкарбаматов под действием NBS и катализатора на основе комплекса фосфина с трифлатом скандия описаны в [8]. Авторы провели оптимизацию условий бромоаминоциклизации, что позволило повысить выходы целевых продуктов (замещенных оксазолидинонов) до 93%. Полученные оксазолидиноны могут быть рециклизованы в оксиметилзамещенные азиридины (схема 62):

$$\begin{array}{c} R_{2} & O \\ NHTs & \hline \\ NBS~(1.2~9 kB) \\ \hline \\ R_{1} & \hline \\ TOJYOJI/CH_{2}Cl_{2}~(3:1) \\ -50^{\circ}C,~48-72~\text{y} \\ \hline \\ R_{1} = Et,~\textit{H-Bu},~\textit{i-Bu},~\textit{H-C}_{6}H_{13},~CH_{2}Bn, \\ CH_{2}Cp,~Cy,~CH_{2}OBn,~H,~Me. \\ R_{2} = H,~Me \\ \end{array} \begin{array}{c} C_{1} & C_{2}CO_{3}, & C_{3}CO_{3}, & C_$$

Бромзамещенные лактамы были получены по реакции внутримолекулярной циклизации 1-аллил-*N*-тозил-1*H*-индол-2-карбоксамида при охлаждении с NBS в качестве окислителя (схема 63). В качестве катализаторов использовали производные 4-метоксифенилтиокарбамата, мочевины, или тиомочевины. Метод при подобранных условиях реакции отличается высокой энантиоселективностью и высоким выходом продукта реакции [106].

Схема 63

Реакции внутримолекулярной циклизации N-аллил-N-алкиламидов в ТГФ при кипячении под действием палладиевого катализатора и хлорида меди(II) дают замещенные пиперазиноны (схема 64). Промежуточная активная форма TsN(Cl)R циклизуется по двойной связи путем присоединения атома хлора к концевому олефиновому углероду. $CuCl_2$ играет роль как ингибитора β -гидроэлиминирования σ -алкилпалладиевого комплекса, так и источника хлорид ионов [107].

Схема 64

Красивый пример полициклизации тозил-*о*-аллиланилина описано в работе [108]. Реакция идет под действием диацетата меди в присутствии карбоната цезия с выходом 73%. Предполагаемый механизм реакции, представленный на схеме 65, включает в себя несколько стадий перегруппировок после взаимодействия с диацетатом меди.

Cxema 65

$$Cu(OAc)_{2}, Cs_{2}CO_{3}$$

$$MeCN, 120^{\circ}C, 24 \text{ y}$$

$$Cu(OAc)_{2} -AcOH$$

$$73\%$$

$$Cu(OAc)$$

$$Ts$$

$$Cu(OAc)$$

$$Ts$$

$$Cu(OAc)$$

$$Ts$$

$$Ts$$

$$Cu(OAc)$$

$$Ts$$

$$Ts$$

Рассмотренные в настоящем литературном обзоре реакции позволяют сравнить реакционную способность и влияние заместителей при сульфонамидном атоме азота (например, стерический эффект бензольного кольца в случае с N-фенилтозиламидом), природу непредельных субстратов и заместителей в них, эффект растворителя и другие эффекты в реакциях окислительного амидирования с участием незамещённых и замещённых сульфонамидов. Такие реакции для замещенных при атоме азота фторированых сульфонамидов практически неизвестны.

ГЛАВА 2. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ТРИФЛАМИДИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Обсуждение результатов)

В данной главе изложены результаты исследования амидирования непредельных соединений, содержащих одну или две связи С=С, в разных окислительных системах. В разделах 2.1 и 2.2 описано взаимодействие алкенов в *N.N'*t-BuOCl–NaI–MeCN c *N*-фенилтрифламидом системе бис(трифламидо)метаном первыми N-замещенными трифламидами, изученными в этих реакциях с целью исследования влияния наличия или отсутствия кислого NH протона в активном N-галогенсодержащем интермедиате TfNHHlg или TfN(R)Hlg. В разделах 2.3 и 2.4 описаны реакции окислительного N.Nсульфонамидирования карбоксамидирования *N*-аллил-И диаллилтрифторметансульфонамида в той же окислительной системе с целью сравнения поведения трифламида и нефторированных сульфонамидов, а также трифламида и трифторацетамида с указанными субстратами. В разделе 2.5 изложены результаты исследования поведения аллилзамещенных производных гетероатомных соединений с трифламидом в различных окислительных системах, что позволило выявить существенную зависимость направления реакции как от строения непредельного субстрата, так и от природы окислителя, а также продемонстрировать легкую и количественную гетероциклизацию образующихся амидинов в замещенные имидазолины. В заключительном разделе 2.6 описаны результаты физикохимических и теоретических исследований ассоциации полученных продуктов за счет внутри- и межмолекулярных некоторых взаимодействий в различных агрегатных состояниях – от твердого состояния и растворов до газовой фазы, пластичной фазы и застекловавшихся растворов.

2.1. Взаимодействие *N*-фенилтрифторметансульфонамида с алкенами в системе *t*-BuOCl–NaI–MeCN

Как было показано 10 лет назад в первой работе по окислительному трифламидированию [109], выполненной в нашей лаборатории, взаимодействие трифламида со стиролом в окислительной системе (*t*-BuOCl–NaI–MeCN) даёт продукты трифламидирования и гетероциклизации до 2,5-дифенил-1,4-бис(трифторметилсульфонил)пиперазина. В этом было принципиальное отличие поведения трифламида от нефторированных сульфонамидов, которые в этой же системе давали с различными алкенами (в том числе, со стиролом), продукты азиридинирования, полностью отсутствовавшие в изученной в [109] реакции.

Предполагалось, что образование шестичленного гетероцикла, 2,5-дифенил-1,4-бис(трифторметилсульфонил)пиперазина, идёт через раскрытие промежуточно образующегося азиридина. В дальнейшем выяснилось, что состав продуктов зависит как от заместителя при двойной связи, так и от иодирующего реагента. Так например, если в реакции стирола с трифламидом в присутствии дигидрата $NaI \cdot 2H_2O$ был получен 2,5-дифенил-1,4-бис(трифторметилсульфонил)пиперазин, то в присутствии сухого NaI был получен его структурный изомер – 2,6-дифенил-1,4-бис(трифторметилсульфонил)пиперазин [110].В реакции винилциклогексаном образовывался 2,6-дициклогексил-1,4только бис(трифторметилсульфонил)пиперазин, а с *п*-хлорстиролом гетероциклические продукты не были получены [111].

Для получения дополнительной информации о механизме взаимодействия трифламида с алкенами и сравнения реакционной способности незамещенных и замещенных по атому азота трифламидов, а также изучения эффекта присутствия кислого протона в активном интермедиате TfNHI, мы синтезировали N-фенилтрифламид TfN(Ph)H) (1) по реакции ангидрида трифторметансульфоновой кислоты с анилином и изучили его взаимодействие со стиролом в указанной выше окислительной системе. Данный реагент проявляет в реакциях с α-галокетонами в основной среде необычные свойства, в результате которых происходит разрыв

связи С–N с образованием пиразинов, анилина и трифторметансульфиновой кислоты [112], [113]. Недавно, в реакции *N*-фенилтрифламида с 1,2-дибромэтаном в ДМСО в присутствии оснований было обнаружено неожиданное расщепление С–С и С–N и образование *N*-метил-*N*-фенилтрифламида и 1,3-дифенилмочевины [114]. Такое необычное поведение амида **1** стало дополнительным стимулом для изучения его свойств в качестве трифламидирующего реагента.

Реакцию амида 1 со стиролом 2, n-хлорстиролом 3, винилциклогексаном 4и а-метилстиролом 5 проводили так же, как с трифламидом, т.е. при охлаждении до -30° C. Оказалось, что амид **1** ведет себя принципиально отлично от трифламида. Реакция протекает иначе, чем реакция трифламида с теми же алкенами в тех же условиях (схема 66). Продукты прямого трифламидирования обнаружены не были. Вместо этого, с помощью колоночной хроматографии были выделены продукты электрофильного ароматического моно- и бис-иодирования амида 1 - N-(4-иодфенил)трифламид 6 и N-(2,4-дииодфенил)трифламид 7, а также продукты иодсульфонамидирования алкенов 2-4, но не амидом 1, а его N-[2-иод-1-арилэтил]-N-(4иодированными производными иодфенил)трифламиды 8. **10** или N-[2-иод-1-(циклогексил)этил]-N-(4иодфенил)трифламид 12, и 2-иодгидрины 9, 13, 14 (в реакции с алкенами 2, 4, 5) или их изоэлектронный аналог 1-хлор-4-(1-хлор-2-иодэтил)бензол 11 (в реакции с n-хлорстиролом 3). Результаты исследования суммированы на схеме 66, а соотношение продуктов реакции дано в Таблице 1.

- **2**. $R = Ph, R_1 = H [8, 9 (X = OH)];$
- **3**. R = 4-Cl-Ph, $R_1 = H$ [**10**, **11** (X =Cl)];
- **4**. R = H, $R_1 =$ циклогексил [**12**, **13** (X = OH)]
- 5. $R = Ph, R_1 = Me [14 (X = OH)]$

Таблица 1 Выходы (%) продуктов реакции амида 1 с алкенами (условия см. на схеме 66)

No	Алкен	Соотношение амид 1 :алкен	6	7	8,10,12	9,11,13,14
		1:1	15	9	7	18
1	2	1:1 ^a	21	_	21	23
	<u> </u>	1:2 ^a	10 ^B	_	83 ^B	7 ^B
		1:2 ⁶	10 ^B	_	83 ^B	7 ^B
2	3	1:1	25	_	17	15
3	4	1:1	13	10	14	23
4	5	1:2	43 ^B	_	_	57 ^B

^аПри комнатной температуре; ⁶При комнатной температуре без обработки водным $Na_2S_2O_3$; ^вИз ¹Н ЯМР.

В реакции со стиролом продукты 6–9 были получены в соотношении 6:7:8:9 = 7:2:5:5. Общий выход продуктов 6–9 после колоночной хроматографии составлял около 50%, соотношение 6:7:8:9 измеренное интегрированием спектров ¹Н ЯМР составляло 30:18:15:37. С *п*-хлорстиролом 3 продукт дииодирования 7 отсутствовал в реакционной смеси и соотношение 6:10:11 составляло 2:5:2, т.е. в случае стирола с акцепторным заместителем продукт иодсульфонамидирования преобладал. С винилциклогексаном 4, были получены все четыре продукта в соотношении 6:7:12:13 = 6:2:5:10. Наконец, с α-метилстиролом 5 были выделены только соединение 6 и иодоспирт 14. Как и в ранее изученной реакции α-метилстирола с трифламидом [115], продукт иодтрифламидирования алкена не был получен, вероятно, из-за стерических затруднений создаваемых α-метильной группой при двойной связи.

Строение продуктов **6** и **7** доказана методом ЯМР спектроскопии, а также наличием в ИК спектре полосы v(NH) при 3260–3285 см⁻¹. Для соединения **6** структура была однозначно установлена методом рентгеноструктурного анализа (РСА, рис. 1).

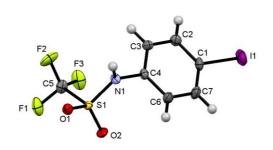


Рис. 1. Структура молекулы N-(4-иодфенил)трифторметансульфонамида **6**.

Таблица 2 Избранные длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле ${\bf 6}$

Связь	l, Å	Угол	φ, °	Торсионный угол	θ, °
I1-C1	2.097(4)	O2-S1-O1	122.1(1)	O2-S1-N1-C4	29.2(4)
S1-O2	1.423(3)	O2-S1-N1	110.3(1)	O1-S1-N1-C4	166.0(3)
S1-O1	1.427(3)	O1-S1-N1	109.2(1)	C5-S1-N1-C4	-82.5(3)
S1-N1	1.592(3)	O2-S1-C5	103.9(1)	C7-C1-C2-C3	-0.1(7)
S1-C5	1.830(4)	O1-S1-C5	104.3(1)	I1-C1-C2-C3	179.5(3)
F1-C5	1.321(5)	N1-S1-C5	105.5(1)	C1-C2-C3-C4	-0.1(6)
F2-C5	1.332(5)	C4-N1-S1	123.6(2)	C2-C3-C4-C6	1.1(6)
F3-C5	1.327(5)	C2-C1-C7	120.8(4)	C2-C3-C4-N1	179.1(4)
N1-C4	1.436(5)	C2-C1-I1	120.5(3)	S1-N1-C4-C6	-68.8(5)
C1-C2	1.376(6)	C7-C1-I1	118.7(3)	S1-N1-C4-C3	113.1(4)
C1-C7	1.381(6)	C1-C2-C3	119.4(4)	O2-S1-C5-F1	65.7(3)
C2-C3	1.393(6)	C4-C3-C2	119.9(4)	O1-S1-C5-F1	-63.2(3)
C3-C4	1.384(5)	C6-C4-C3	120.4(4)	N1-S1-C5-F1	-178.2(3)
C4-C6	1.384(5)	C6-C4-N1	120.0(3)	O2-S1-C5-F3	-54.6(4)
C6-C7	1.388(6)	C3-C4-N1	119.5(3)	O1-S1-C5-F3	176.4(3)

Спектральные характеристики продукта **9** идентичны характеристикам одного из продуктов полученных в реакции трифламида в тех же условиях [109], [111]. Состав и строение продукта **11** доказан методами ЯМР спектроскопии и элементного анализа. Соединения **13** и **14** идентичны ранее полученным

продуктам реакции трифламида с винилциклогексаном и α-метилстролом соответственно.

Структура наиболее интересных аддуктов **8**, **10**, **12**, которые можно рассматривать как целевые продукты иодсульфонамидирования, содержащие иодированную фенильную группу, доказана методами элементного анализа и ЯМР спектроскопии. Наиболее информативными являются спектры ЯМР ¹³С, которые показывают сдвиг сигнала С–N соединения **12** в сильное поле на ~8 м.д. по сравнению с соединениями **8** и **10**, и очень сильный сдвиг в слабое поле сигнала С–I от 2 м.д. в соединениях **8**, **10** до 40 м.д в **12**. Структура **12** однозначно подтверждена *j*-mod спектром ¹³С, который показал присутствие групп СНІ и СН₂N. Структура соединения **10** доказана методом РСА (рис. 2).

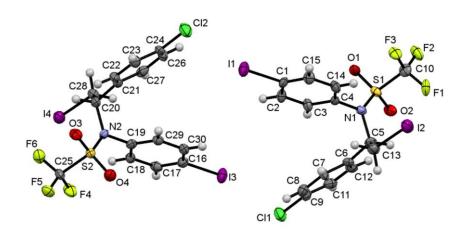


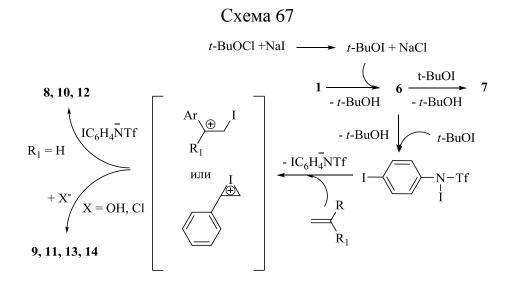
Рис. 2. Структура молекулы N-[1-(4-хлорфенил)-2-иодэтил]-N-(4-иодфенил)трифторметансульфонамида **10**.

Таблица 3 Избранные длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле **10**

Связь	l, Å	Угол	φ, °	Торсионный угол	θ, °
I1-C1	2.097(4)	O2-S1-O1	122.1(2)	O2-S1-N1-C4	29.2(4)
S1-O2	1.423(3)	O2-S1-N1	110.3(17)	O1-S1-N1-C4	166.0(3)
S1-O1	1.427(3)	O1-S1-N1	109.6(2)	C5-S1-N1-C4	-82.5(3)
S1-N1	1.592(3)	O2-S1-C5	104.0(2)	C7-C1-C2-C3	-0.1(7)
S1-C5	1.830(4)	O1-S1-C5	104.3(2)	I1-C1-C2-C3	179.5(3)
F1-C5	1.321(5)	N1-S1-C5	105.5(2)	C1-C2-C3-C4	-0.1(6)

F2-C5	1.332(5)	C4-N1-S1	123.6(2)	C2-C3-C4-C6	1.1(6)
F3-C5	1.327(5)	C2-C1-C7	120.8(4)	C2-C3-C4-N1	179.1(4)
N1-C4	1.436(5)	C2-C1-I1	120.5(3)	S1-N1-C4-C6	-68.8(5)
C1-C2	1.376(6)	C7-C1-I1	118.7(3)	S1-N1-C4-C3	113.1(4)
C1-C7	1.381(6)	C1-C2-C3	119.4(4)	O2-S1-C5-F1	65.7(3)
C2-C3	1.393(6)	C4-C3-C2	119.9(4)	N1-S1-C5-F1	-178.2(3)
C3-C4	1.384(5)	C6-C4-C3	120.4(4)	I1-C1-C7-C6	179.9(4)
C4-C6	1.384(5)	C6-C4-N1	120.0(3)	C4-C6-C7-C1	1.5(7)
C6-C7	1.388(6)	F1-C5-F3	108.8(3)	N1-C4-C6-C7	-179.8(4)

Соединения **6** и **7** являются продуктами электрофильного ароматического замещения в фенильном кольце амида **1** в реакции с t-ВиОІ как источником положительного иода. Образование продуктов **8**, **10**, **12** и отсутствие их неиодированных в кольце аналогов — N-[2-иод-1-арил(или 2-циклогексил)этил]-N-фенилтрифламидов — позволяет сделать вывод, что фенильное кольцо в реагенте **1** подвергается атаке электрофила ([t-ВиОІ]) раньше, чем атом азота амида (схема 67). Это неожиданный результат, так как ранее галогенирование ароматического цикла окислительной системой (t-ВиОСІ + NаІ) в реакциях со стиролами не наблюдалось. Можно предположить следующий возможный механизм реакции:



Для выяснения причин необычного поведения амида 1 были проведены квантовохимические расчёты. Анализ энергии и структуры высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) молекул TfNH₂ и TfNHPh свидетельствует о предпочтительности иодирования фенильного кольца по сравнению с атомом азота амида 1. ВЗМО амида 1 лежит на 2.1 ккал/моль выше, чем у трифламида, что способствует его взаимодействие с электрофилами. Более того, в то время как ВЗМО трифламида локализована почти исключительно на р-орбитали атома азота, степень локализации ВЗМО амида 1 на атомах бензольного кольца почти в четыре раза больше, чем на атоме азота, что согласуется с предпочтительным ароматическим иодированием с образованием соединений 6 и 7. Если это так, то возникает вопрос, почему в реакциях стиролов в этой же окислительной системе не наблюдалось электрофильного ароматического иодирования? По-видимому, это объясняется образованием стабильных катионов бензильного типа при присоединении электрофильного атома иода к β-углероду винильной группы стиролов.

Расчеты также позволили объяснить противоположную региоселективность иодтрифламидирования винилциклогексана **4** по сравнению со стиролами **2** и **3**. Электрофильная C_{β} -атака двойной связи атомом иода, генерируемым из $IC_6H_4N(Tf)I$, приводящая к вторичным карбокатионам **A**, должна быть предпочтительнее, чем C_{α} -атака, приводящая к менее стабильному первичному карбокатиону **B**. Однако для R = циклогексил попытка рассчитать два линейных катиона **A** и **B** после оптимизации дала один и тот же катион иодония **C** (схема 68).

Схема 68
$$\overset{\oplus}{\text{HC-CH}_2\text{I}} \longrightarrow \overset{\text{I}}{\text{K}} \overset{\overset{\text{I}}{\oplus}}{\text{CH}_2} \overset{\overset{\text{I}}{\oplus}}{\text{CH}} \overset{\oplus}{\text{CH}} \overset{\oplus}{\text{CH}_2}$$

$$\overset{\text{I}}{\text{K}} \overset{\oplus}{\text{CH}_2} \overset{\text{I}}{\text{CH}_2} \overset{\text{I}}{\text{CH$$

¹ Расчеты выполнены д.х.н., проф. Б.А. Шаиняном методом B3LYP/6-311G**. Были рассчитаны трифламид, амид **1** и стирол, и выполнен NBO анализ.

Положительные заряды на атомах углерода кольца уменьшаются в следующем порядке: $q_I(0.303) > q_{CH}(0.253) > q_{CH2}(0.115)$. Следовательно, образование менее энергетически выгодного продукта 12 указывает на стерическую доступность, как основной фактор, определяющий C_{β} -атаку катиона C нуклеофилом [TfNPh] $^-$. что в реакции алкена 4 с трифламидом линейные продукты Отметим, трифламидирования не были выделены [111]. В отличие от продукта 12, второй продукт окислительного присоединения к алкену 4, иодгидрин 13, содержит атом иода и циклогексильную группу у вицинальных атомов углерода. Это означает, что раскрытие иодониевого кольца нуклеофилом ОН, не создающим стерических препятствий, происходит как C_{α} -атака, определяемая вышеупомянутыми электронными, а не стерическими факторами.

Для лучшего понимания механизма реакции, взаимодействие амида **1** со стиролом проводили при разных температурах и соотношении реагентов. Без охлаждения (при 15–25 °C) и эквимольном соотношении реагентов реакционная смесь содержала примерно равные количества продуктов **6**, **8** и **9**, при этом дииодид **7** не был обнаружен. Был проведен ¹Н ЯМР мониторинг реакции с двукратным избытком стирола при комнатной температуре. Соотношение продуктов **6**:**8**:**9** составило 1:3:1 через 20 минут, 1:5:1 через 2 ч, а через 24 ч, без обработки реакционной смеси водой, соединение **8** присутствовало в качестве единственного продукта реакции. Этот результат свидетельствует об образовании иодоспирта **9** в результате гидролиза в ходе обработки реакционной смеси [116].

2.2. Взаимодействие N,N'-бис(трифторметансульфонамидо)метана со стиролом в системе t-BuOCl-NaI-MeCN

С целью получения имидазолинов, предполагая, что реакция стирола с N.N'- бис(трифторметансульфонамидо)метаном пойдёт как [2+3]-циклоприсоединение, с участием обоих трифламидных остатков в молекуле **15**, мы провели реакцию в тех же условиях (схема 69) (ср. с образованием имидазолинов на схемах 18 и 22).

Реакцию проводили как при охлаждении до -30°C, так и при комнатной температуре, поскольку ранее на ряде примеров было показано, что температура может существенно влиять на направление состав продуктов реакции [45], [46], [117]. Однако, ни в том, ни в другом случае предполагавшийся 4-фенил-1,3бис(трифлил)имидазолидин 16 не был даже зафиксирован в реакционной смеси. В обоих случаях из смеси продуктов методом колоночной хроматографии выделены описанные ранее [109], иодоспирт 9, продукт бис-трифламидирования 19, а также трифламид **18** и N,N'-бис(трифторметилсульфонил)мочевина **17**, которые были идентифицированы с помощью ИК и ЯМР спектроскопии и сравнения с литературными Влияние температуры сводится к данными. суммарного выделенного выхода продуктов **9**, **17–19** с 80% при –30 °C до 51% при комнатной температуре, очевидно, из-за меньшего осмоления реакционной смеси при низкой температуре, и изменению соотношения продуктов 9:17:18:19 с 29:26:19:6 при -30 °C до 10:18:8:15 при комнатной температуре. Дизамещенная мочевина **17** была получена ранее Π . M. Ягупольским и сотр. гидролизом бис(трифлил)хлороформамидина TfNHC(Cl)=NTf [118]. Разумно было предположить, что продукт 17 образуется в результате окисления N,N'бис(трифторметилсульфониламидо)метана 15 в условиях реакции без участия стирола. Для проверки этого предположения мы провели реакцию в тех же условиях (при -30 °C), но в отсутствие стирола, и выделили соединения **17** (77%) 18 (21%) с практически количественным суммарным выходом. свидетельствует о том, что мочевина 17 и продукты 9, 18, 19 образуются независимо друг от друга, и позволяет предположить следующий механизм реакции (схема 70).

Cxema 70

18 + TfNHCH₂OH
$$\stackrel{\text{H}_2\text{O}}{\longrightarrow}$$
 15 $\stackrel{\text{[O]}}{\longrightarrow}$ 17

$$\downarrow \text{[O]}$$
18 + CO₂ + H₂O

19 $\stackrel{\text{[O]}}{\longrightarrow}$ Ph + 18 $\stackrel{\text{[I^+]}}{\longrightarrow}$ Ph + I $\stackrel{\text{TfNH}^-}{\longrightarrow}$ 9

Таким образом, можно заключить, что при взаимодействии N,N'-бис(трифторметилсульфониламидо)метана со стиролом в окислительной системе t-BuOCl/NaI идут два независимых процесса. Первый — это окисление реагента до N,N'-бис(трифторметилсульфонил)мочевины и его гидролиз следами воды в реакционной массе до трифламида и промежуточного оксиметилтрифламида, окисляющегося далее до трифламида, CO_2 и воды, и второй — бистрифламидирование стирола и образование иодоспирта [119].

2.3. Реакции окислительного сульфонамидирования *N*-аллил- и *N*,*N*-диаллилтрифторметансульфонамида в системе *t*-BuOCl–NaI–MeCN

Особый интерес представляют ненасыщенные производные трифламида, поскольку присутствие кратной связи, на которую оказывает влияние очень сильная электроноакцепторная трифлильная группа, увеличивает синтетический потенциал этих соединений. До недавнего времени было крайне мало информации о таких соединениях. Первый представитель *N*-алкенилтрифламидов был синтезирован в нашей лаборатории в 2012 году [120]. С тех пор были синтезированы и исследованы в различных реакциях многочисленные ненасыщенные трифламидные соединения, имеющие одну или две двойные или тройные связи [121-132]. Данные по синтезу и свойствам непредельных производных трифламида были обобщены в обзоре [133].

Специфическая реакционная способность трифламида, отличная от таковой у нефторированных аналогов, проявляется не во всех реакциях. Например, трифламид и аренсульфонамиды одинаково реагируют с индолами в присутствии гипохлорита натрия (NaOCl) в качестве окислителя, давая 3-хлор-2-амидоиндолы

с высоким выходом [134]. Образование данных продуктов, а не насыщенных продуктов хлорсульфонамидирования, обусловлено легким окислением первично образующихся насыщенных аддуктов в связи с ароматизации при дегидрировании под действием окислителя. Исследование окислительного амидирования ненасыщенных производных трифламида может привести к новым необычным структурам и расширить наши представления об окислительном амидировании, что и было подтверждено в исследованиях окислительного сульфонамидирования N-аллил- и N,N-диаллилтрифторметансульфонамида, описываемых в данном разделе.

Взаимодействие N-аллилтрифламида TfNHCH₂CH=CH₂ **20** с трифламидом проводили в ацетонитриле в присутствии окислительной системы (t-BuOCl + NaI) (схема 71).

Реакция идет с количественным выходом, давая симметричный N,N',N''-пропан-1,2,3-триилтрис(трифламид) **21**. Его состав и строение доказаны методами элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии. В частности, в ИК спектре присутствует полоса vNH при 3319 см $^{-1}$, в спектре ЯМР 1 H – сигналы протона NH и спиновой системы ABX (СНСН $_{2}$) в соотношении 3:1:2:2, в спектре ЯМР 13 С – два квартета СF $_{3}$ в соотношении 1:2, и в спектре ЯМР 19 F – также два сигнала в соотношении 1:2.

Для сравнения мы провели в тех же условиях реакцию N-аллилтрифламида с аренсульфонамидами $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ ($R = \text{Me}, \text{H}, \text{Cl}, \text{NO}_2$) **22–25**. К нашему удивлению, единственным продуктом с аренсульфонамидами, выделенным с хорошим выходом, оказался пиперазин **26** (схема 72).

 $R = Ts~({\bf 22});~PhSO_2~({\bf 23});~4\text{-}ClC_6H_4SO_2~({\bf 24});~4\text{-}Ns~({\bf 25}).$

Это означает, что аренсульфонамиды действуют только как хлорирующие агенты, независимо от их NH-кислотности, которая значительно ниже чем у трифламида (рKa варьируется от 11.70 для $TsNH_2$ до 9.48 для $NsNH_2$, по сравнению с 6.39 у $TfNH_2$). Однако, выход продукта в целом увеличивается по мере уменьшения р K_a аренсульфонамида (таблица 4).

Таблица 4
Выход (%) хлорзамещенного пиперазина в реакции N-аллилтрифламида **20** с амидами **22–25** (схема 72)

№	Амид	Конверсия	Выход, (%)
1	22	70	50
2	23	51	76
3	24	43	53
4	25	69	86

Структура пиперазина **26** подтверждена методами масс-спектрометрии, ИК и ЯМР спектроскопии, в частности, отсутствием полосы vNH в ИК спектре и сигналов NH-группы в спектре ЯМР 1 H, а также наличием сигналов двух пар диастереотопных метиленовых протонов в диапазоне 3.6–4.1 м.д. и мультиплета метинового протона при 4.25 м.д., и соответствующих сигналов в 13 С при 40, 42 и 55 м.д., а также одного квартета CF₃ и одного сигнала в спектре ЯМР 19 F. Масс спектр показал наличие низкоинтенсивного пика молекулярного иона с m/z 446 и интенсивных пиков ионов с m/z 397 [M – CH₂Cl] и 263 [M – CF₃SO₂ – HCl], все с надлежащим распределением изотопов. Окончательно молекулярная структура была доказана методом РСА как смеси энантиомеров (2S,5R)- и (2R,5S)-2,5-

бис(хлорметил)-1,4-бис[(трифторметил)сульфонил]пиперазина **26**. Кристалл для РСА (рис. 3) был выращен из раствора в ацетонитриле.

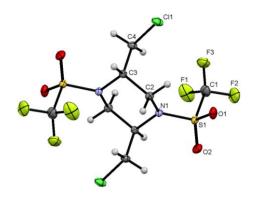


Рис. 3. Структура молекулы (2R,5S)-2,5-бис(хлорметил)-1,4-бис[(трифторметил)сульфонил]пиперазина **26**.

Молекула **26** имеет зеркально-поворотную ось симметрии S_2 (идентичную центру инверсии C_i), проходящую через центр кольца параллельную связям S–CF $_3$ и C–CH $_2$ Cl. Некоторые длины связей, валентные и торсионные углы приведены в таблице 5.

Таблица 5. Избранные длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле **26**

Связь	l, Å	Угол	φ, °	Торсионный угол	θ, °
C11-C4	1.7851(12)	O1-S1-O2	122.03(6)	O1-S1-N1-C2	-9.39(11)
S1-O1	1.4226(10)	O1-S1-N1	110.36(6)	O2-S1-N1-C2	-146.55(9)
S1-O2	1.4255(10)	O2-S1-N1	109.67(6)	C1-S1-N1-C2	102.80(10)
S1-N1	1.6063(10)	O1-S1-C1	105.31(6)	O1-S1-N1-C3	152.48(8)
S1-C1	1.8362(14)	O2-S1-C1	104.20(7)	O2-S1-N1-C3	15.32(10)
F1-C1	1.3248(18)	N1-S1-C1	103.36(6)	C1-S1-N1-C3	-95.33(9)
F2-C1	1.3194(16)	C2-N1-C3	117.08(9)	O1-S1-C1-F2	-67.78(12)
F3-C1	1.3230(18)	C3-C4-C11	109.67(8)	N1-S1-C1-F2	176.39(10)
N1-C2	1.4800(14)	C3-N1-S1	119.44(8)	C3-N1-C2-C3	55.64(13)
N1-C3	1.4819(14)	F2-C1-F3	108.65(12)	S1-N1-C2-C3	-142.08(8)
C2-C3	1.5266(16)	F2-C1-S1	109.81(10)	N1-C2-C3-C4	72.09(12)
C3-N1	1.4819(14)	C2-C3-C4	114.50(10)	N1-C3-C4-C11	-171.93(8)
C3-C4	1.5277(16)	N1-C2-C3	109.95(9)	C2-C3-C4-Cl1	65.83(11)

Стоит отметить, что *N*-аллиламиды с другими электроноакцепторными группами, такими как Ts, PhCO или PhCS в той же окислительной системе ведут себя иначе: они претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием 2-иодметил-*N*-тозилазиридина, 5-иодметил-2-фенилоксазола или -тиазола, соответственно [135]. Это означает, что, как и во многих других случаях, трифламид **20** проявляет специфическую реакционную способность, которая отличается от таковой у нефторированных сульфонамидов в аналогичных реакциях. Причины этого изложены в обзоре [4].

Для изучения влияния структуры субстрата на ход реакции были изучены также реакции N,N-диаллилтрифламида $TfN(CH_2CH=CH_2)_2$ **27** с трифламидом и аренсульфонамидами **22**–**25**. В тех же условиях, что и на схеме 72, N,N-диаллилтрифламид даёт целый букет линейных и циклических продуктов с умеренным общим выходом и в сопоставимых количествах в зависимости от условий реакции (схема 73).

При эквимольном соотношении реагентов при -10 °C, реакционная смесь содержит моноаддукт **28**, 3,7-дииод-1,5-бис(трифторметилсульфонил)-1,5-диазокан **30** и 3,7,9-трис(трифторметилсульфонил)-3,7,9-триазабицикло[3.3.1]нонан **31**, вместе с небольшим количеством непрореагировавшего субстрата **27**. С двукратным избытком трифламида, при соотношении **27**:**18** = 1:2 и проведении

реакции при -30 °C наблюдается полная конверсия реагентов и образование диаддукта **29**, кроме продуктов **28**, **30** и **31**. Все продукты реакции выделены как индивидуальные соединения методом колоночной хроматографии и их структура установлена с помощью 1 H, 13 C, 19 F ЯМР спектроскопии, а для соединений **30** и **31** доказана методом РСА (рис. 4 и 5). Молекула **30** имеет ось симметрии C_2 , а молекула **31** имеет плоскость симметрии, проходящую через атомы серы и азота.

Стоит отметить важную роль наличия трифлильной группы у атома азота. Мы нашли, что ни N-метил(диаллиламин) MeN(CH₂CH=CH₂)₂, ни триаллиламин N(CH₂CH=CH₂)₃ не реагируют с трифламидом в условиях, указанных на схеме 73.

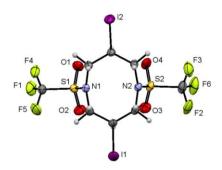


Рис. 4. Структура молекулы 3,7-дииод-1,5-бис(трифторметилсульфонил)-1,5диазокана **30**

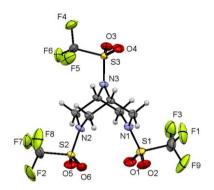


Рис. 5. Структура молекулы 3,7,9-трис(трифторметилсульфонил)-3,7,9-триазабицикло[3.3.1]нонана **31**.

Таблица 6 Избранные длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле **30**

Связь	l, Å	Угол	φ, °	Торсионный угол	θ, °
I1-C4	2.159(4)	O2-S1-O1	122.1(2)	C4-C2-N2-C8	104.7(4)

I2-C7	2.165(4)	O2-S1-N1	109.8(2)	C4-C2-N2-S2	-86.1(4)
S1-O2	1.415(3)	O2-S1-C1	105.0(2)	O3-S2-N2-C2	30.4(4)
S1-O1	1.424(3)	N1-S1-C1	105.8(2)	C5-S2-N2-C2	-81.5(4)
S1-N1	1.596(4)	F1-C1-S1	109.1(4)	O2-S1-C1-F1	-67.5(4)
S1-C1	1.840(5)	C2-C4-I1	106.3(3)	N1-S1-C1-F1	176.5(3)
F1-C1	1.329(6)	C8-C7-C6	116.8(4)	O2-S1-N1-C6	162.7(3)
C2-N2	1.482(5)	F2-C5-F3	108.7(5)	S1-N1-C6-C7	-86.2(4)
C2-C4	1.512(6)	N1-C6-C7	113.5(3)	C3-N1-C6-C7	105.1(4)
N2-C8	1.490(5)	C2-C4-C3	117.2(4)	N1-C6-C7-C8	-64.4(5)

Таблица 7 Избранные длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле **31**

Связь	l, Å	Угол	φ, °	Торсионный угол	θ, °
S1-O1	1.416(4)	O1-S1-O2	121.7(3)	O1-S1-N1-C9	-32.1(4)
S1-O2	1.422(4)	O1-S1-N1	109.8(2)	O2-S1-N1-C9	-168.1(4)
S1-N1	1.587(4)	O1-S1-C1	104.5(3)	C1-S1-N1-C9	80.0(4)
S1-C1	1.834(6)	N1-S1-C1	105.6(3)	O1-S1-N1-C2	167.4(4)
F1-C1	1.322(9)	C9-N1-C2	115.9(3)	C5-S2-N2-C4	87.3(4)
F2-C5	1.298(8)	F9-C1-F1	109.3(6)	S4-N4-C16-C10	147.4(3)
F3-C1	1.330(8)	F1-C1-S1	109.6(5)	N1-S1-C1-F9	-177.7(5)
N1-C9	1.466(5)	N1-C2-C3	110.5(3)	O1-S1-C1-F1	176.9(5)
N1-C2	1.477(5)	N3-C3-C2	107.6(3)	O2-S1-C1-F1	-54.2(6)
C2-C3	1.534(6)	C2-C3-C4	114.9(4)	N1-S1-C1-F1	61.1(6)
S1-O1	1.416(4)	O1-S1-O2	121.7(3)	O1-S1-N1-C9	-32.1(4)
S1-O2	1.422(4)	O1-S1-N1	109.8(2)	O2-S1-N1-C9	-168.1(4)
S1-N1	1.587(4)	O1-S1-C1	104.5(3)	C1-S1-N1-C9	80.0(4)
S1-C1	1.834(6)	N1-S1-C1	105.6(3)	O1-S1-N1-C2	167.4(4)
F1-C1	1.322(9)	C9-N1-C2	115.9(3)	C5-S2-N2-C4	87.3(4)

Как и с *N*-аллилтрифламидом **20**, мы провели для сравнения реакцию *N*,*N*-диаллилтрифламида **27** с аренсульфонамидами **22**–**25**. Оказалось, что реакция идет только по одной двойной связи и приводит к продуктам иодоамидирования **32**–**35**, и их изоэлектронному аналогу, продукту иодхлорирования **36** (схема 74).

R = Ts (22); PhSO₂ (23); 4-ClC₆H₄SO₂ (24); 4-Ns (25).

Таблица 8

Выход (%) продуктов **32–36** в реакции N,N-диаллилтрифламида **27** с аренсульфонамидами **22–25** (схема 74)

	No	Син фономин	V отпорона	Выход ^а (%)		
	71/0	Сульфонамид	Конверсия			36
ſ	1	22	25	32	42	-
ſ	2	23	41	33	29	41
	3	24	45	34	-	43
	4	25	44	35	-	42

^а Выходы с учётом конверсии

Отметим, что соотношение продуктов иодамидирования и галогенирования меняется в пользу последнего по мере усиления электроноакцепторных свойств заместителя в сульфонамидной группе. С $TsNH_2$ образуется только продукт иодосульфонамидирования, с $ClC_6H_4SO_2NH_2$ и $NsNH_2$ — только продукты галогенирования; единственный реагент, который дает оба продукта в сравнимом соотношении — это $PhSO_2NH_2$.

Присоединение по второй С=С связи не происходит даже с двухкратным избытком сульфонамида (проверено на примере реакции с NsNH₂). Причины такой инертности двойной связи не ясны; единственное предположение состоит в том, что окислительное присоединение к одной двойной связи снижает реакционную способность молекулы к дальнейшей реакции с электрофилами, что

может потребовать более жёстких условий, в которых реакционная смесь подвергается осмолению.

Однореакторная сборка 1,5-диазоканового и 3,7,9-триазабицикло[3.3.1]нонанового каркасов, показанных на схеме 73, представляет особый интерес,
поскольку известно, что присутствие фрагмента 1,5-диазокана имеет рещающее
значение для ингибирования активности и подавления цитотоксичности в ходе
окислительного метаболизма полиаминов [136]. Известные способы синтеза 1,5диазациклооктанов основаны на использовании дорогостоящих реагентов [137] и
их недостатком является большая длительность процесса [138]. В данной работе
найден однореакторный путь синтеза 3,7-дииод-1,5-бис(трифторметилсульфонил)1,5-диазокана, позволяющий проводить дальнейшую функционализацию в
положениях 3 и 7.

Что касается производных 3,7,9-триазабицикло[3.3.1]нонана, то их синтез основан на циклизации соединений, имеющих 2,4-бис(хлорметил)пиперидиновый фрагмент под действием аминов путем вовлечения двух хлорметильных групп одной молекулы во внутримолекулярную циклизацию с образованием бицикла [139].

Механизм окислительного трифламидирования соединения **20** аналогичен предложенному ранее и включает в качестве основного промежуточного реагента N-иодтрифламид **37** [140], который присоединяется к двойной связи субстрата **20** с образованием промежуточного аддукта **38** с дальнейшим элиминированием молекулярного иода под действием активного реагента **37** и образованием конечного продукта **21** (схема 75).

Cxema 75

18
$$\downarrow t\text{-BuOCl} \\ + \text{NaI} \\ \hline \text{TfNHI} \xrightarrow{20} \text{TfHN} \xrightarrow{38} \text{NHTf} \xrightarrow{37} \boxed{\text{TfHN}} \xrightarrow{\text{NHTf}} \text{NHTf}$$

Неожиданное образование замещенного пиперазина **26** в реакции на схеме 72 могло бы указывать на протекание реакции без участия иодида натрия. Однако, специальный эксперимент показал, что в отсутствие NaI образование пиперазина **26** не происходит. Это позволяет предположить следующий возможный механизм реакции, представленный на схеме 76, включающий образование промежуточного катиона иодония **39**, его раскрытие с образованием аддукта **40** и последующую циклодимеризацию до конечного продукта **26**.

Предлагаемый механизм позволяет объяснить структуру, полученную для пиперазина **26** методом PCA (рис. 3), с двумя аксиальными заместителями CH₂Cl в кольце. Поскольку конфигурация связей вокруг трифламидных атомов азота является плоской, хлорметильные группы занимают аксиальные положения в предварительно образующемся шестичленном кольце после отщепления HI, чтобы минимизировать отталкивание между трифлильными и хлорметильными заместителями, что и приводит к экспериментально найденной структуре.

Cxema 76

$$t\text{-BuOCl} + \text{NaI}$$

$$-t\text{-BuO-}$$

$$-\text{NaCl}$$

$$-\text{NaCl}$$

$$-\text{TfHN}$$

$$39$$

$$-\text{TebuO-}$$

$$-\text{NaCl}$$

$$-\text{TebuO-}$$

$$-\text{NaCl}$$

$$-\text{TebuO-}$$

$$-\text{NaCl}$$

$$-\text{TebuO-}$$

$$-\text{NaCl}$$

$$-\text{TebuO-}$$

$$-\text{NaCl}$$

$$-\text{TebuO-}$$

$$-\text{TebuO$$

Механизм образования бициклононана **31** зависит от судьбы диаддукта **29** (см. схему 73), как показано на схеме 77.

Путь a предполагает его циклизацию до промежуточного N,N'-{[1,4-бис(трифторметилсульфонил)пиперазин-2,6-диил]диметандиил} бис(трифламида) **41**, который в конечном итоге дает бицикл **31** путем элиминирования молекулы трифламида. Альтернативный путь δ вряд ли возможен, поскольку два атома иода в 8-членном цикле **30** располагаются слишком далеко друг от друга, находясь в экваториальных положениях конформации *кресло, кресло*. Действительно, специальный эксперимент показал, что соединение **30**, взятое отдельно, не превращается в бицикл **31** в условиях реакции, что позволяет исключить путь δ (схема 77).

Таким образом, мы показали, что ненасыщенные производные трифламида, участвуя в качестве субстратов в окислительных реакциях с трифламидом и аренсульфонамидами в системе (t-BuOCl + NaI), дают ряд новых линейных, циклических и бициклических продуктов, структура которых зависит от условия реакции и природы реагентов. В случае *N*-аллилтрифламида, трифламид и аренсульфонамиды проявляют различную реакционную способность: в первом случае идет бистрифламидирование, а во втором – хлорирование и димеризация. ПО которым трифламид вступает В реакции окислительного присоединения, тогда как аренсульфонамиды действуют только как носители положительно заряженного хлора, заслуживают отдельного теоретического

рассмотрения, но разумно предположить, что они связаны с более сильным электроноакцепторным эффектом CF_3 группы, приводящим к большей электрофильности атома иода в активном интермедиате RSO_2NHI .

2.4. Реакции окислительного карбоксамидирования N-аллил- и N,N- диаллилтрифторметансульфонамида в системе t-BuOCl=NaI=MeCN

В данном разделе описаны реакции окислительного амидирования *N*-аллили *N*,*N*-диаллилтрифторметансульфонамида в тех же условиях, что и выше, но с изменением типа реагента путем перехода от сульфонамидов к карбоксамидам, тоже содержащим и не содержащим атомы фтора в молекуле — трифторацетамиду **42**, ацетамиду **43** и бензамиду **44**. Основанием для такого исследования был обнаруженный в нашей лаборатории факт различной реакционной способности трифторацетамида и нефторированных карбоксамидов [141,142].

Оказалось, что взаимодействие *N*-аллилтрифламида с трифторацетамидом протекает полностью аналогично реакции с аренсульфонамидами **22–25**, т.е. с образованием пиперазина **26** (см. схему 72), хотя его выход был минимальным по сравнению с сульфонамидами – 46% (ср. с таблицей 2).

С N,N-диаллилтрифламидом **27** трифторацетамид **42** реагирует, как и аренсульфонамиды **22–25** (см. схему 74); при этом, как и с $TsNH_2$, образуется только продукт иодоамидирования **27** – CH_2 = $CHCH_2$ –N(Tf)– $CH_2CH(I)CH_2NHC(O)CF_3$ **(45)** с невысоким выходом 31%.

С *N*-аллилтрифламидом ацетамид **43** и бензамид **44** реагируют аналогично трифторацетамиду, давая пиперазин **26** с примерно таким же выходом (69 и 75%), хотя и с более высокой конверсией (83 и 89% против 64% у трифторацетамида). Таким образом, со всеми карбоксамидами реакции идут одинаково, но отлично от реакции с трифламидом, количественно приводящей к продукту **21** (схема 71).

В отличие от этого, взаимодействие ацетамида и бензамида с N,N-диаллилтрифламидом идет иначе, чем с трифторацетамидом. Продукт иодоамидирования типа **43** не образуется, а получается тот же продукт галогенирования, что и с

электроноакцепторными аренсульфонамидами, N-аллил-N-(3-хлор-2-иодпропил)-трифламид **36** (схема 74, 78) [143].

Схема 78

$$R = H (21)$$
 $R = H (21)$
 $R =$

Положение атомов С1 и I в молекуле **36**, то-есть, региоселективность галогенирования, установлено сравнением его спектра ЯМР ¹³С со спектрами, симулированными для двух изомеров – с группой СНІСН₂С1 и СНСІСН₂I. Вычисленные химсдвиги групп СНІ и СН₂С1 в молекуле **36** составляют 29.0 и 46.5 м.д., а в его региоизомере – 64.4 и 9.5 м.д., соответственно. Экспериментальные химсдвиги 26.3 и 48.0 м.д. однозначно указывают на структуру соединения **36**, приведенную выше на схеме 74. Вычисленный химсдвиг протонов группы СН₂С1 (3.9 и 4.0 м.д.) также хорошо согласуется с экспериментальным (3.9 м.д.), в отличие от такового для группы СН₂I (3.3 и 3.4 м.д.).

Для объяснения различного направления реакции с амидами **42–44** был проведен расчет электронного строения* N-хлор- и N-иодзамещенных амидов RCONHX (R = CF₃, Me, Ph; X = Cl, I). Расщепление связи N–I с образованием катиона I^+ оказалось ожидаемо ниже, чем связи N–Cl, на 74 ккал/моль, что объясняет отсутствие продуктов хлорамидирования. Поляризация связи N–I, оцененная как разность зарядов, для $R = CF_3$ (0.995) заметно больше, чем для R = Me (0.868) или Ph (0.912), а сама связь N–I короче на 0.014–0.017 Å. Наблюдаемая региоселективность объясняется предпочтительным раскрытием промежуточного

^{*} Расчеты выполнены д.х.н., проф. Б.А. Шаиняном методом MP2/6-311G(d,p) для атомов C, H, N, O, F, S, Cl и в базисе DGDZVP для атомов иода.

иодониевого иона **39** (схема 76) по связи С–I со стерически более доступным метиленовым атомом углерода.

Таким образом, согласно литературным данным и полученным в настоящем разделе результатам, направление реакции *N*-аллил и *N*,*N*-диаллилтрифламида с карбоксамидами в системе *t*-BuOCl + NaI и строение образующихся продуктов зависит от наличия в молекуле амида фторированного заместителя. Механизм реакции включает образование промежуточного иодониевого катиона, который раскрывается со стороны стерически наиболее доступного атома углерода метиленовой группы под действием аниона исходного амида или хлорид-аниона.

2.5. Взаимодействие аллильных производных гетероатомных соединений с трифторметансульфонамидом в окислительных условиях

В продолжение изучения реакций окислительного сульфоамидирования к гетероатомным непредельным соединениям мы исследовали взаимодействие трифламида к рядом гетероатомных моно- и диаллильных производных в присутствии различных окислителей – NBS, NIS и в системе (t-BuOCl + NaI). Сульфонамидирование N-аллил и N,N-диаллилтрифламида в системе (t-BuOCl + NaI) описано в предыдущем разделе. Кроме того, ранее в нашей лаборатории были изучены реакции окислительного трифламидирования диаллилсульфида, дивинилсульфоксида и дивинилсульфона [144], [145]. Оказалось, что трифламид в реакции с диаллилсульфидом ведет себя совершенно необычно: двойные связи C=C не затрагиваются, а единственным продуктом является N,N'-(дипроп-2-ен-1 u_{3} ил- λ^{4} -сульфандиил)бис(трифламид) – продукт окислительного присоединения двух трифламидных остатков по атому серы с образованием двух новых σ_{S-N} связей (схема 79). Этот необычный продукт является первым представителем ациклических λ^4 -сульфанов. Реакция дивинилсульфона с трифламидом дает продукт гетероциклизации – 2,6-дииодо-4-(трифлил)тиоморфолин 1,1-диоксид. Так же реагирует и дивинилсульфоксид, очевидно в результате первоначального окисления до дивинилсульфона (схема 79).

$$(O)_{n}S \qquad N-Tf \qquad \underbrace{t\text{-BuOCl} + \text{NaI}}_{\text{MeCN}} \quad 2 \text{ TfNH}_{2} \quad + (O)_{n}S \qquad \underbrace{\frac{t\text{-BuOCl} + \text{NaI}}{\text{MeCN}}}_{\text{TfNH}} S \qquad \underbrace{TfNH}_{\text{TfNH}} S$$

Наконец, совсем недавно было изучено окислительное сульфонамидирование винилсиланов [146], [147].

В настоящем разделе представлены результаты исследования окислительного трифламидирования простых аллиловых эфиров и некоторых родственных аллил-замещенных гетероатомных соединений в различных условиях и превращения образующихся продуктов, а также проведено сопоставление с полученными ранее результатами для соединений, содержащих гетероатомы серы, азота и кремния.

К нашему удивлению, оказалось, что не только трифламидирование, но и реакции окислительного присоединения других сульфонамидов с аллиловыми эфирами, в отличие от аналогичных реакций алкенов и диенов, представлены в литературе довольно скудно [148-152].

Реакции трифламида с различными аллильными субстратами наглядно продемонстрировали разнообразную реакционную способность в зависимости от структуры субстрата, природы окислителя и условий реакции. Так, реакция трифламида с аллилэтиловым эфиром **46** и аллилфениловым эфиром **47** в системе (*t*-BuOCl + NaI) при –30 °C приводит к продуктам бис(трифламидирования) **48** и **49** (схема 79). Аналогичные аддукты были выделены. из реакции трифламида со стиролами [109] и с *N*-аллилтрифламидом в тех же условиях (схема 80).

Cxema 80

TfNH₂ + R

$$t$$
-BuOCl + NaI

MeCN, -30°C

NHTf

 $R = \text{Et } (46, 48); \text{ Ph } (47, 49).$

В этих же условиях, реакция трифламида с диаллиловым эфиром 50 протекает иначе. Линейные аддукты не образуются, но были выделены два

продукта гетероциклизации: 6-членный цикл 3-иодометил-4-трифлил-5- (трифламидометил)морфолин **51** и 8-членный цикл 3,7-дииодо-5-(трифлил)-1,5- оксазокан **52** (схема 81).

Схема 81

$$TfNH_2 + O$$
 $t-BuOCl + NaI$
 $MeCN, -30^{\circ}C$
 $N-Tf$
 $N-T$

Отметим, что в более ранних работах не удалось выделить какие-либо продукты из реакции окислительного трифламидирования диаллильных и аллилвиниловых эфиров из-за сильного осмоления реакционной смеси [144]. Реакция, проводившаяся при –10°С, протекала с очень сильным осмолением, очевидно, из-за высокореакционноспособной двойной связи, и только более глубокое охлаждение до –30 °С позволило получить продукты 51 и 52. Структура продуктов 48, 49, 51, 52 была доказана методами ¹H, ¹³C, ¹⁹F ЯМР спектроскопии, которая, в частности, показала наличие двух различных СГ₃-групп в соединениях 48, 49 и 51. Структура гетероциклов 51 и 52 доказана методом РСА (рис 6.). Кристаллы 51 и 52, пригодные для РСА, были выращены из хлороформа и гексана, соответственно. Избранные длины связей, валентные и торсионные углы в молекулах 51 и 52 приведены в таблицах 9 и 10.

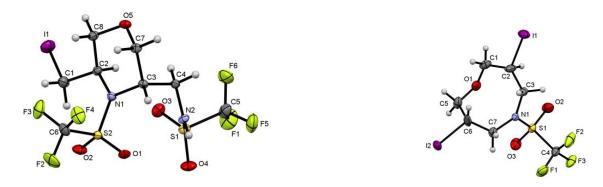


Рис. 6. Молекулярная структура соединений 51 и 52

Таблица 9 Избранные длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле **51**

Связь	l, Å	Угол	φ, °	Торсионный угол	θ, °
I1-C1	2.148(4)	O3-S1-N2	110.4(2)	O2-S2-N1-C3	-152.7(3)
S1-O3	1.425(3)	O3-S1-O4	122.8(2)	O1-S2-N1-C3	-15.5(3)
S1-N2	1.569(3)	O4-S1-N2	108.5(2)	C6-S2-N1-C3	94.3(3)
S1-C5	1.825(5)	O3-S1-C5	103.4(2)	O2-S2-N1-C2	24.1(4)
S2-O2	1.415(3)	O4-S1-C5	104.9(2)	O1-S2-N1-C2	161.3(3)
S2-N1	1.605(3)	N2-S1-C5	105.2(2)	C6-S2-N1-C2	-88.9(3)
S2-C6	1.824(5)	O2-S2-O1	121.2(2)	O3-S1-N2-C4	-34.4(4)
F1-C5	1.321(7)	O2-S2-N1	112.1(2)	O4-S1-N2-C4	-171.6(3)
F2-C6	1.318(6)	O1-S2-N1	109.2(2)	C5-S1-N2-C4	76.6(3)
O5-C8	1.421(5)	O2-S2-C6	104.7(2)	C3-N1-C2-C1	-175.1(3)
O5-C7	1.430(5)	O1-S2-C6	103.0(2)	S2-N1-C2-C1	8.0(5)
N1-C3	1.492(4)	N1-S2-C6	104.8(2)	C3-N1-C2-C8	-50.7(4)
N1-C2	1.512(4)	C8-O5-C7	110.1(3)	S2-N1-C2-C8	132.4(3)
N2-C4	1.468(4)	C3-N1-C2	114.0(3)	I1-C1-C2-N1	-174.6(3)
C1-C2	1.516(6)	C3-N1-S2	118.2(2)	I1-C1-C2-C8	63.3(4)
C2-C8	1.528(5)	C2-N1-S2	127.7(2)	C2-N1-C3-C7	51.4(4)
C3-C4	1.530(5)	C4-N2-S1	123.8(2)	S2-N1-C3-C7	-131.4(3)
C3-C7	1.518(5)	C2-C1-I1	111.5(3)	C2-N1-C3-C4	-72.5(4)

Таблица 10 Избранные длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле **52**

Связь	l, Å	Угол	φ, °	Торсионный угол	θ, °
I1-C2	2.166(8)	O3-S1-O2	121.7(4)	O3-S1-N1-C7	29.4(5)
I2-C6	2.143(7)	O3-S1-N1	110.5(3)	O2-S1-N1-C7	165.7(4)
S1-O2	1.410(5)	O2-S1-N1	109.1(3)	C4-S1-N1-C7	-82.5(5)
S1-O3	1.410(5)	O3-S1-C4	104.0(3)	O3-S1-N1-C3	-153.7(4)
S1-N1	1.582(4)	O2-S1-C4	104.5(3)	O2-S1-N1-C3	-17.4(5)
S1-C4	1.830(7)	N1-S1-C4	105.5(3)	C4-S1-N1-C3	94.4(5)
O1-C1	1.409(8)	C1-O1- C5	115.0(5)	C5-O1-C1-C2	101.1(8)

O1-C5	1.424(7)	C7-N1-C3	119.7(5)	O1-C1-C2-C3	-37.7(16)
N1-C7	1.477(7)	C7-N1-S1	119.4(4)	O1-C1-C2-I1	176.3(5)
N1-C3	1.482(7)	C3-N1-S1	120.9(4)	C1-C2-C3-N1	32.7(15)
C1-C2	1.407(10)	C2-C1-O1	114.5(6)	I1-C2-C3-N1	179.3(5)
C2-C3	1.437(9)	C1-C2-C3	131.4(7)	C7-N1-C3-C2	-90.8(8)
C5-C6	1.403(9)	C1-C2-I1	111.9(5)	S1-N1-C3-C2	92.3(7)
C6-C7	1.418(9)	C5-C6-I2	112.5(5)	O3-S1-C4-F2	-173.2(5)
F1-C4	1.314(8)	C2-C3-N1	114.8(6)	N1-S1-C4-F2	-56.8(6)
F2-C4	1.289(8)	C6-C5-O1	117.4(5)	C1-O1-C5-C6	-74.3(9)
F3-C4	1.324(7)	C6-C7-N1	116.0(5)	I2-C6-C7-N1	179.8(5)

Сравнение структуры соединений 51 и 52 свидетельствует о различной региоселективности иодтрифламидирования эфира 50, приводящего к этим двум продуктам. Действительно, в молекуле 51 атом иода находится у у-углеродного атома по отношению к эфирному кислороду, тогда как в молекуле 52 оба атома иода находятся β-углеродных атомов 8-членного гетероцикла. Предположительный механизм иодтрифламидирования последующей циклизацией, приводящей, соответственно, к соединениям 51 и 52, приведен на схеме 82.

Соединение **52** является кислородным аналогом 1,5-бис(трифлил)-3,7-дииодо-1,5-диазокана **30**, полученного нами ранее по реакции N,N-диаллилтрифламида с TfNH₂ в той же окислительной системе (схема 73) [117].

Взаимодействие аллилацетата с трифламидом в присутствии окислительной системы (t-BuOCl + NaI) привело к сильному осмолению, и выделить какие-либо продукты реакции не удалось.

Удивительный результат был получен в реакции диаллил(диметил)силана 53 с трифламидом в той же окислительной системе. Реакция сопровождается сильным осмолением; тем не менее, нам удалось выделить два продукта, которые оказались идентичными тем, которые были получены ранее [117] из реакции моно- и диаллилтрифламида: *N,N',N'*-пропан-1,2,3-триилтрис(трифламид) 21 (схема 71) с выходом 61% и 3,7,9-трис(трифторметилсульфонил)-3,7,9-триазабицикло[3.3.1]нонан 31 (схема 73) с выходом 28%. Полученный результат свидетельствует о расщеплении связи с кремнием в молекуле 53. Стоит отметить, что реакция десилилирования подобного типа была недавно обнаружена в нашей лаборатории на примере взаимодействия дивинил(диметил)силана с трифламидом в тоже же окислительной системе, и приводила она к образованию 3-трифлил-5-(трифламидо)оксазолидина [147].

Для ответа на вопрос о судьбе силильной группы после десилилирования были изучены спектры ЯМР 29 Si реакционной смеси. Спектр содержал сигнал при -21 м.д., который совпадал с сигналом известного октаметилциклотетрасилоксана **54**, образующегося в качестве продукта окислительного десилилирования. Образование силоксана **54** (так называемого соединения **D**₄) подтверждается наличием сигнала при 0.09 м.д. в спектре ЯМР 1 H; оба сигнала практически идентичны приводимым в литературе для этого циклического силоксана [153]. Вероятный механизм реакции показан на схеме 83.

$$Me_{2}Si \longrightarrow NHTf \longrightarrow 2 TfNHI, ROOH \longrightarrow 2 TfHN \longrightarrow NHTf \longrightarrow 1 4 54$$

$$2 TfNHI \longrightarrow NHTf \longrightarrow 1 4 54$$

$$Me_{2}Si \longrightarrow NTf \longrightarrow NHTf \longrightarrow NHT$$

Представлял большой интерес вопрос о возможности десилилирования при взаимодействии трифламида с аллилсиланом, содержащим одну аллильную группу. В качестве субстрата мы взяли аллил(метил)(дифенил)силан 55 и нашли, что с трифламидом в системе (t-BuOCl + NaI) он претерпевает десилилирование, давая mpem-бутокси(метил)дифенилсилан 56 и метил(дифенил)силанол 57, как продукты алкоголиза и гидролиза 55, а также уже известные соединения 21 и бицикл 31 в количестве, уменьшающемся в ряду 56 > 57 > 21 > 31 (схема 84).

Для изучения такого специфического поведения аллил-содержащих силанов было также изучено взаимодействие аллил(хлорметил)диметилсилана **58** с трифламидом. С (t-BuOCl+NaI) реакция протекает с образованием также, как в предыдущем случае, с образованием *N,N',N''*-пропан-1,2,3-триилтрис(трифламида) **21** с выходом 55% в качестве единственного продукта (схема 85):

Схема 85

Однако, в отличие от реакции трифламида с аллил(метил)дифенилсиланом, здесь выделить продукты, содержащие атом кремния не удалось. Было выделено небольшое количество (20 мг) маслянистого остатка, который в спектрах ЯМР 1 Н и 13 С дает группу сигналов от 1 до 0 м.д.

Направление взаимодействия аллильных субстратов с трифламидом резко изменяется при переходе от системы (*t*-BuOCl + NaI) к N-бромсукцинимиду или N-иодсукцинимиду в качестве окислителей. Так, взаимодействие аллиловых эфиров **46** и **47** с трифламидом в присутствии NBS дает только линейные продукты бромтрифламидирования **59** и **60**, причем в обоих случаях это амидины с включением фрагмента растворителя – ацетонитрила – т.е., продукты реакции Риттера с примерно суммарным общим выходом (схема 86).

В случае аллилэтилового эфира, кроме продукта бромтрифламидирования с захватом молекулы ацетонитрила **59**, был выделен N-[2-(трифламидо)пропил-3-этокси]ацетамид **61**. Состав и строение продуктов на схеме 86 доказаны методами спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁹F, масс-спектрометрии высокого разрешения HRMS и элементного анализа. Гетероциклы ни с одним из этих аллиловых эфиров не образуются.

Наиболее неожиданным на схеме 86 является образование соединения **61**, которое формально является продуктом гидролиза и замены брома остатком трифламида в продукте **59**. Однако, из-за низкой нуклеофильности атома азота трифламида и высокой кислотности его NH-протона, возможен альтернативный

механизм, приведенный ниже (путь 1 на схеме 87). На первом этапе атом брома замещается на ОН группу, которая затем внутримолекулярно присоединяется по высокополярной электрофильной связи С=NTf, образуя промежуточный оксазол **A**. Последний может рециклизоваться по типу 'O-ring opening/N-ring closure' с образованием 2-метил-1-трифлил-5-(этоксиметил)имидазолидин-2-ола **B**. После раскрытия кольца с переносом протона от атома кислорода к трифламидному атому азота и образования карбонильной группы образуется конечный продукт **61.** Однако, специальный эксперимент (соединение **59** в водном ацетонитриле, соотношение = 1:4, 40°C, 3 ч) показал, что в данных условиях гидролиз **59** до **61** не идет. Поэтому мы считаем, что продукты **59** и **61** образуются независимо, из общего катиона бромония C, который может раскрываться путем разрыва связи CH₂—Вг или CH—Вг, давая соответственно амидины **59**, **60**, или продукт гидролиза **61** (путь 2 на схеме 87).

Более сильный электроноакцепторный эффект группы PhO ($\sigma_I = 0.38$) по сравнению с EtO ($\sigma_I = 0.26$) способствует раскрытию бромониевого цикла со стороны более удаленного (т.е. менее дестабилизированного) атома углерода CH₂, что объясняет различие в поведении аллилэтилового и аллилфенилового эфиров.

Выше отмечалось, что в системе (t-BuOCl + NaI) никакие продукты реакции аллилацетата с трифламидом из-за сильного осмоления выделить не удалось. В отличие от этого, при использовании в качестве окислителя NBS, аллилацетат **62**

гладко реагирует с трифламидом, давая с 68%-ным выходом 2-бром-3-(N'-(трифлил)ацетамидамидо)пропил ацетат **63** (схема 88).

N,*N*-Диаллилтрифламид **27** реагирует с трифламидом в присутствии NBS также отлично от реакций с трифламидом (схема 73) и аренсульфонамидами (схема 74). Были выделены два продукта – амидин **64** и аддукт бромирования по одной двойной связи субстрата – дибромид **65** с хорошим общим выходом (схема 89). Состав амидина **64** был подтвержден с помощью анализа методом HRMS.

Примечательно отсутствие продуктов гетероциклизации (ср. со схемой 73) и внедрение ацетонитрила в состав продукта (реакция Риттера), отсутствующего в окислительной системе (t-BuOCl + NaI) в том же растворителе [117].

Реакция диаллилового эфира **50** с трифламидом в присутствии N-бромсукцинимида идет с сильным осмолением, в результате чего нам не удалось выделить из реакционной смеси какие-либо продукты. Однако, заменив N-бромсукцинимид на N-иодсукцинимид в качестве окислителя и проводя реакцию при 0 °C, мы с неплохим выходом 64% выделили амидин **66**, структура и состав которого были установлены с помощью спектроскопии ЯМР и анализа методом HRMS (схема 90).

Схема 90

Была изучена реакция диаллилформаля **67** с трифламидом в присутствии (t-BuOCl+NaI) или NBS в среде ацетонитрила при комнатной температуре и охлаждении до 0°C. В случае с *t*-BuOCl+NaI реакция протекает с сильным осмолением как при охлаждении, так и при комнатной температуре и было выделено 200-400 мг исходного трифламида. При замене окислителя на NBS реакция протекает образованием единственного продукта реакции по одной двойной связи с образованием соответствующего амидина **68** (схема 91):

Схема 91

На такое строение продукта **68** указывают данные спектров ЯМР ¹Н в виде сигналов протонов групп CH₂CHCH₂, CH₂OH, и NH, а также соответствующие сигналы атомов углерода в спектрах ЯМР ¹³С и единственный сигнал в спектре ЯМР ¹⁹F. Наличие амидиновой группы подтверждено (помимо сигнала при 170 м.д. в спектре ЯМР ¹³С) данными ИК-спектроскопии (полосой при 1555 см⁻¹ для группы C=N и при 3300 см⁻¹ для ОН-группы, 3127 см⁻¹ – для NH-группы). Особенностью описанного выше превращения является протекание его, повидимому, по двум аллильным группам субстрата с последующим его гидролизом с образованием продукта имеющего амидиновую и гидроксильную группы в своей структуре. Для диаллилового эфира **50** и *N,N*-диаллилтрифламида **27** были выделены продукты реакции по одной двойной связи субстрата с сохранением второй двойной связи в присутствие NBS. Попытка провести гетероциклизацию

данного продукта под действием $K_2\mathrm{CO}_3$ в ацетонитриле приводит к осмолению реакционной смеси, разделить которую методом колоночной хроматографии не удалось.

Отметим, что ни триаллиламин, ни диаллил(диметил)силан, ни аллил(метил)дифенилсилан, ни аллил(хлорметил)диметилсилан не реагируют с трифламидом в присутствии NBS в качестве окислителя.

Для наглядности, все результаты по взаимодействию гетероатомных аллильных производных с трифламидом в различных окислительных системах сведены в таблицу 11. В нее включены и результаты дальнейших превращения некоторых из полученных продуктов типа Риттера под действием оснований, приводящие к продуктам гетероциклизации.

Таблица 11 Окислительное трифламидирование гетероатомных аллильных производных и некоторые превращения образующихся продуктов

Субстрат	Условия реакции	Продукты (выход, %)
Et	(t-BuOCl + NaI)/ -30 °C	Et NHTf (68)
Ph_O~	(t-BuOCl + NaI)/ -30 °C	Ph NHTf (93)
Ac	(t-BuOCl + NaI)/ -30 °C	_
0	(t-BuOCl + NaI)/ -10 °C	Осмоление
0	(t-BuOCl + NaI)/ -30 °C	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
Me ₂ Si	(t-BuOCl + NaI)/ -30 °C	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
Ph Me-Si- Ph'	(t-BuOCl + NaI)/ -30 °C	Ph Ph Bu-t NHTf Me-Si-OH Me-Si-O TfHN NHTf Ph Ph (74)

Me	(t-BuOCl + NaI)/	NHTf
Me-Si-		TfHNNHTf
Cl—/	−30 °C	(55)
	(t-BuOCl + NaI)/	
MeN		_
	−30 °C	
	(t-BuOCl + NaI)/	
	−30 °C	_
	30 C	TC
		I NTf $NHTf$ $NHTf$ $NHTf$ $NHTf$
TfN	(t-BuOCl + NaI)/	TfN, I TfN, I
	−30 °C	TfN NTf
(30 C	1
		(16) (21) (9) (9)
Et .	NID C /0.0C	Me EtO Me
Et	NBS/0 °C	Eto N NTf (35) N (30)
		Br H
Ph.	NID C /0.9C	Me
Ph	NBS/0 °C	$PhO \longrightarrow N \longrightarrow NTf $ (77)
		Br Me
Ac	NBS/0 °C	
Ac	NDS/U C	$AcO \longrightarrow H \longrightarrow NTf $ (68)
		Br
	3410/0.00	I H N Me
	NIS/0 °C	$0 \qquad \qquad (64)$
		NIT
0_0		/—NH
	NBS/0 °C	HO Br \rightarrow NTf (82)
		HO Br / (82)
Me ₂ Si	NBS/0 °C	_
	TIDD/O C	
Ph		
Me-Si-	NBS/0 °C	_
Ph'		
Me Me−Si—	NBS/0 °C	
Cl	NDS/U C	_
N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	NBS/0 °C	_
TON		Br Me
TfN	NBS/0 °C	TfN NH TFN D.
		$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
Me		
$R \longrightarrow N \longrightarrow NTf$	W CO / /	R = Et (96), Ph (93), Ac(90).
Br H	$K_2CO_3/r.t.$, IN —
R = Et, Ph , Ac .		Tf Me
Br		\$ \sqrt{\sq}\sqrt{\sq}}\sqrt{\sq}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}}
TfN NH Me	$K_2CO_3/r.t.$	N N N
NTf	182003/1.1.	$T_{\text{f}} \sim N^{-2} \sim M_{\text{e}} $ (93)
		11 IVIC

O N-Tf NHTf	K ₂ CO ₃ /r.t.	_
HO Br NH	K ₂ CO ₃ /r.t.	_
O H Me	K ₂ CO ₃ /r.t.	_

Примечательно, что все реакции, индуцированные N-галогенсукцинимидами, приводили к амидинам (продуктам реакции Риттера с захватом молекулы растворителя – ацетонитрила), тогда как ни одна из реакций в окислительной системе (t-BuOCl + NaI) не приводила к образованию таких продуктов в том же самом растворителе. По-видимому, причина такого отличия, носящего очевидно общий характер, заключается в том, что система (t-BuOCl + NaI) неизбежно содержит некоторое количество трет-бутанола и воды и, таким образом, является протонодонорной средой. Даже при полном отсутствии воды и спирта, они будут генерироваться в системе благодаря высокой кислотности самого трифламида. Наличие протонодоноров в реакционной смеси должно снижать нуклеофильную активность растворителя (ацетонитрила) за счет связывания неподеленной электронной пары нитрильного атома азота. Подобный эффект можно представить и в системе с N-галогенсукцинимидами, превращающимися в сукцинимид, однако здесь он должен быть гораздо менее выраженным вследствие намного меньшей протонодонорной способности NHS по сравнению со спиртом или водой (несмотря на то, что основность ацетонитрила, хоть и довольно низкая, все же выше, чем у имидов).

Амидины **59**, **60** (схема 86), **63** (схема 88) и **64** (схема 89) под действием поташа в мягких условиях (при комнатной температуре) циклизуются в соответствующие 5-замещенные 2-метил-1-трифлил-2-имидазолины **69–72** с отличными выходами (>90%) (схема 92).

Схема 92

$$R$$
 NH NTf $\frac{K_2CO_3 (2 \text{ экв})}{MeCN, 25^{\circ}C, 4 \text{ ч}}$ $\frac{R}{N}$ Me $\frac{N}{N}$ Me \frac{N} Me $\frac{N}{N}$ Me $\frac{N}{N$

По плохо понятным причинам, с морфолином **51** (схема 81) и с амидинами **66** (схема 90) и **68** (схема 91) в тех же условиях внутримолекуляярное дегидрогалогенирование с циклизацией не идет — из реакционной смеси возвращаются непрореагировавшие исходные вещества, хотя мы ожидали, что соединение **51** даст бициклическое соединение 7,9-бис(трифлил)-3-окса-7,9-диазабицикло[3.3.1]нонан — кислородный аналог соединения **31** [154].

2.6. Конкурентная ассоциация N,N'-(3-алкоксипропан-1,2-диил)-бис(трифламидов) и N-(5-иодометил)-4-[(трифлил)морфолин-3-ил)метил]трифламида в различных агрегатных состояниях *

Многие продукты, описанные в предыдущем разделе, представляют интерес не только как потенциально биологически активные вещества, содержащие фармакофорный сульфонамидный фрагмент, но и как объекты для исследования внутри- и межмолекулярных взаимодействий, включая внутримолекулярные (ВВС) и межмолекулярные водородные связи (МВС), поскольку в их молекулах имеется несколько основных и кислотных центров различной природы. В данном разделе кратко изложены основные результаты такого исследования на примере соединений 48, 49 и 51, содержащих в качестве основных центров эфирные и сульфонильные атомы кислорода, а в качестве кислотного центра – группу TfNH.

Исследования были проведены методом ИК спектроскопии в твёрдом состоянии, чистой жидкости, растворах, стеклообразном состоянии при разных температурах. Дополнительным стимулом к данным исследованиям было и проведенное выше структурное изучение молекулы соединения **51** (рис. 6 и таблица 9), позволившее сопоставить данные ИК спектральных исследований и

^{*} Совместно с Н.Н. Чипаниной и Л.П. Ознобихиной. Приведены только ключевые результаты и выводы.

теоретических расчетов со структурой вещества в кристалле. На рис. 7 представлен димер соединения **51** в кристалле и молекулярная упаковка.

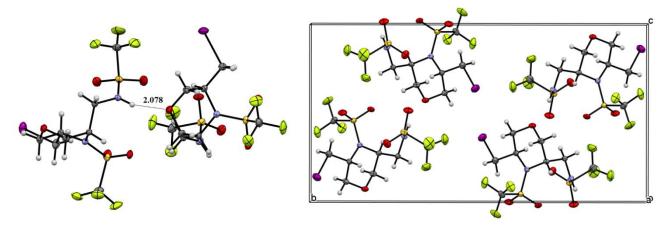


Рис. 7. МВС в димере (слева) и молекулярная упаковка в кристалле 51 (справа).

Как видно из рис. 7, элементарная ячейка содержит две пары (3R,5S+3S,5R) энантиомеров с *транс* ориентацией групп CH_2I и CH_2NHTf относительно кольца. Молекулы связаны MBC NH···O с участием эфирного кислорода морфолинового цикла длиной 2.078 Å.

Были рассчитаны некоторые конформеры молекулы **51**, отличающиеся по энергии не более чем на 1.9 ккал/моль (рис. 8).

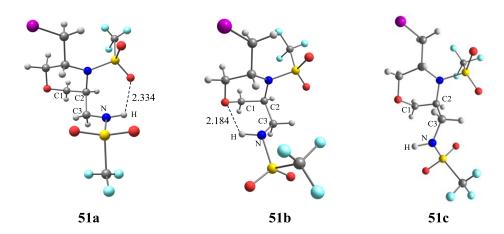


Рис. 8. Конформеры молекулы 51.

В наиболее стабильном конформере **51a**, структура которого подобна полученной методом РСА, группа NH участвует в образовании BBC NH···O=S длиной 2.334 Å. Вращение трифламидного остатка вокруг связи C2–C3 дает конформер **51b** с BBC NH···O (2.184 Å). В конформере **51c** группа NH свободная.

В конформерах линейных эфиров **48** и **49** наличие двух трифламидных остатков дает возможность образования различных ВВС. Так, в наиболее стабильном конформере **48a**, образуются ВВС NH···O=S (2.096 Å) и NH···O (2.151 Å) (рис. 9).

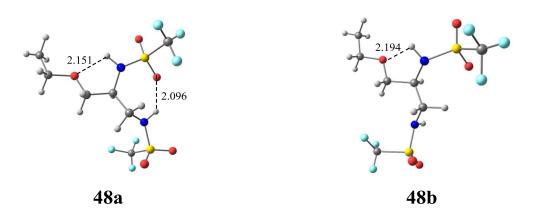


Рис. 9. Конформеры молекулы 48.

В конформерах **49b** и **49c** на рис. 10 обращают на себя внимание слабые ВВС типа NH···F и NH··· π , которые несколько стабилизируют эти конформеры, хотя оба они остаются менее стабильными, чем **49a**.

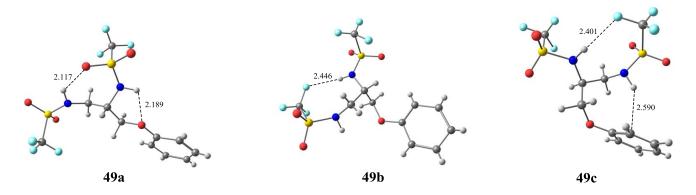


Рис. 10. Конформеры молекулы 49.

На рис. 11–13 схематически представлены рассчитанные структуры циклических и цепочечных димеров, образуемых различными конформерами молекул **51**, **48** и **49**, (показаны только NH···O или NH···O=S межмолекулярные водородные связи).

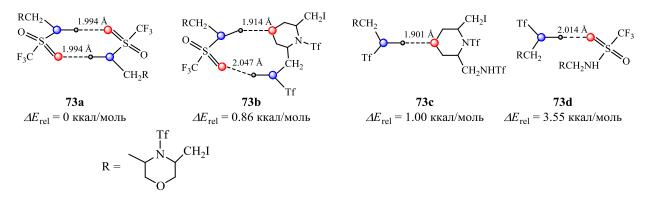


Рис. 11. Димеры соединения **51** и их относительные энергии $\Delta E_{\rm rel}$.

Рис. 12. Димеры соединения **48** и их относительные энергии $\Delta E_{\rm rel}$.

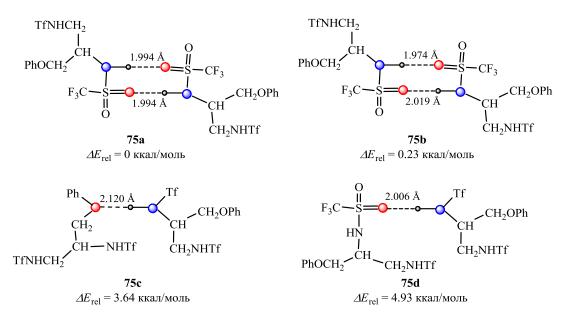


Рис. 13. Димеры соединения **49** и их относительные энергии $\Delta E_{\rm rel}$.

Экспериментально, образование ассоциатов различного типа доказано методом ИК спектроскопии. На рис. 14 приведены спектры в области колебаний vNH для образцов соединения **51**, полученных различными способами. Очевидно, что приведенные спектры соответствуют ассоциатам разного типа. Для твердого образца, охарактеризованного методом PCA (см. выше) — это ассоциат, связанный MBC NH···O с эфирным (морфолиновым) кислородом, которая характеризуется низкочастотной полосой 3169 см⁻¹, тогда как для твердого образца, осажденного из раствора в ацетонитриле, это преимущественно ассоциат с MBC NH···O=S, характеризуемый высокочастотной полосой 3325 см⁻¹.

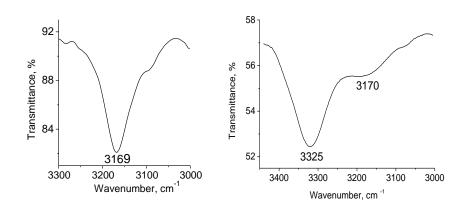


Рис. 14. ИК спектры соединения **51**: твердый образец, полученный колоночной хроматографией из элюата гексан/CHCl₃ = 1:1 (*слева*); пленка, полученная после растворения образца в CH₃CN и испарения растворителя (*справа*).

Отнесение полос в экспериментальных ИК спектрах изученных соединений облегчается четко различимыми диапазонами валентных колебаний vNH: область 3360–3420 см⁻¹ для свободных NH групп, область 3280–3325 см⁻¹ для NH···O=S-связанных NH групп, и область 3110–3170 см⁻¹ для NH···O(эфирный)-связанных NH групп. Анализ ИК спектров, основанный на такой градации полос и на соотношении их интенсивностей, позволяет сделать следующие выводы:

1) В растворе ССІ₄, соединение **51** диссоциирует на мономерные молекулы со свободными группами NH, дающими интенсивную полосу при 3383 см⁻¹. При охлаждении раствора до температуры стеклования (246 K), появляется широкая слабая полоса при 3318 см⁻¹, указывающая на образование ассоциатов с MBC

- типа NH···O=S, например, таких как симметричный циклический димер **73a** или цепочечный димер **73d** (рис. 11). В растворе CH_2Cl_2 наблюдается полоса свободных групп NH при 3360 см⁻¹, а также слабая полоса при 3170 см⁻¹ NH групп, вовлеченных в MBC типа NH···O, как в димере **73c** (рис. 11). Последний тип связывания наблюдается и в кристалле, что доказано методом PCA (рис. 7).
- 2) При охлаждении раствора в CH_2Cl_2 спектры существенно меняются. При 215 K, появляется плечо при 3278 см $^{-1}$, указывающее на образование ассоциатов с MBC NH···O=S. В застеклованном растворе (при 205 K) преобладают NH···O-связанные ассоциаты, дающие полосу ν (NH) при 3143 см $^{-1}$, более прочные, чем в кристаллическом соединнении, выделенном из CH_2Cl_2 .
- 3) Соединения **48** и **49** дают два типа ассоциатов с MBC NH···O=S [ν (NH) = 3306 см⁻¹] и NH···O [ν (NH) = 3110 см⁻¹], с преобладанием ассоциатов первого типа, как следует из большей интенсивности полосы при 3306 см⁻¹.
- 4) В отличие от соединения **51**, в растворах соединений **48** и **49** в CCl₄, NH···O- и NH···O=S-связанные ассоциаты имеют примерно одинаковую стабильность и присутствуют в сравнимых количествах, наряду с мономерами со свободными NH группами.
- 5) Поведение растворов **48** и **49** в CCl₄ при температуре стеклования (253 K) аналогично таковому у **51**. Преобладают NH···O=S-связанные ассоциаты, дающие интенсивную полосу при 3300 см⁻¹. В растворе CH₂Cl₂, соединения **48** и **49** при комнатной температуре существуют в основном в виде мономеров со свободными NH группами и NH···O=S-ассоциатов (полоса при 3345 см⁻¹). При температуре стеклования раствора (225 K) остаются только ассоциаты в основном NH···O=S типа (интенсивная полоса 3310 см⁻¹), и малая доля NH···O типа (слабая полоса 3110 см⁻¹).
- 6) Частоты v(NH) при комнатной температуре указывают на близкую прочность MBC NH···O=S в ассоциатах **48** и **49**, тогда как прочность NH···O связей больше у **48**. В растворе CH_2Cl_2 при температуре стеклования эти различия нивелируются [155].

ГЛАВА 3. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДРОБНОСТИ

(Экспериментальная часть)

ИК-спектры полученных соединений сняты на спектрофотометре Bruker Vertex 70 в таблетках KBr или в плёнке. Спектры $\rm ЯMP\ ^1H,\ ^{13}C$ и ^{19}F регистрировали в CDCl₃ или CD₃CN на спектрометре Bruker DPX 400 на рабочей частоте $400 (^{1}\text{H}), 100 (^{13}\text{C})$ и $376 (^{19}\text{F})$. Все сдвиги представлены в миллионных долях (м.д.) относительно остаточного CHCl₃ (7.27 и 77.1 м.д., ¹H ЯМР и ¹³С ЯМР соответственно) или пика CD₃CN [1.95 (¹H), 1.3 и 118 (¹³C) м.д. ¹H ЯМР и ¹³С ЯМР соответственно] и CFCl₃ (¹⁹F ЯМР). Константы спин-спинового взаимодействия (Л) указаны в герцах (Гц). Сокращения: с, синглет; уш.с, уширенный синглет; д, дублет; уш. д, уширенный дублет; д. д, дублет дублетов; т. д, триплет дублетов; т, триплет; д. т, дублет триплетов; уш.т, уширенный триплет; к, квартет; м, мультиплет. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) измеряли на ВЭЖХхроматографе Agilent 1200 с масс-спектрометром Agilent 6210 (HR-TOF-MS, ESI + ионизация в ацетонитриле с 0,1% HFBA). Элементный состав определяли путем точного измерения массы со стандартным отклонением. Точки плавления твёрдых веществ измеряли на приборе Boetius. Мониторинг реакции и контроль за разделением продуктов методом колоночной хроматографии осуществляли с помощью ТСХ на пластинках с силикагелем 60 F-254, элюент – гексан:эфир 1:1. Квантово-химические расчеты были выполнены с полной оптимизацией геометрии с использованием пакета программ Gaussian09. Анализ орбитальной популяции природных связей (NPA) оценивался с помощью программы NBO.

N,N'-бис(трифторметилсульфониламидо)метан получен конденсацией трифламида с параформом в присутствии концентрированной серной кислоты, N-фенилтрифламид получен в синтезе ангидрида трифторметансульфоновой кислоты и анилина. N-аллилтрифламид получен в результате реакции ангидрида трифторметансульфоновой кислоты и аллиламина. N,N-диаллилтрифламид

получен в синтезе трифторметансульфонамида и аллилбромида в присутствии K_2CO_3 в ДМСО.

3.1. Реакции N-замещенных трифторметансульфонамидов с алкенами Реакция N-фенилтрифламида со стиролом в системе t-BuOCl-NaI-MeCN

К раствору 2.00 г (8.9 ммоль) N-фенилтрифламида **1** и 4.00 г (26.7 ммоль) NaI в 80 мл ацетонитрила добавили 0.93 г (8,9 ммоль) стирола **2** в атмосфере аргона в темноте, смесь охлаждали до -30° С, по каплям добавляли 2.89 г (26.7 ммоль) t-BuOCl и выдерживали смесь в течение 1 ч при -30° С и 24 ч при комнатной температуре. После завершения реакции растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл эфира и обрабатывали 80 мл водного Na₂S₂O₃. Экстракт сушили над CaCl₂, эфир удаляли в вакууме, 4.94 г коричневого остатка помещали на колонку с силикагелем и последовательно элюировали гексаном и смесью гексан-эфир = 1:1. Из гексанового экстракта после удаления растворителя получали (0.40 г, 18%) 2-йод-1-фенилэтанол **9**, а из гексанэфирной фракции последовательно получали N-(4-иодфенил)трифламид **6**. и N-(2,4-дииодфенил)трифламид **7**, который кристаллизовался из гексана, давая аналитически чистые образцы **6** (0.48 г, 15%) и **7** (0.36 г, 9%). Последним элюированным был N-(2-йод-1-фенилэтил)-N-(4-иодфенил)трифламид **8** (0.34 г, 7%).

Реакцию при комнатной температуре проводили с теми же количествами реагентов и обрабатывали аналогично. После колоночной хроматографии остатка (3.48 г), чистых соединений **9** 0.51 г (23%) и **6** (0.64 г, 21%), а также соединения **8**, которое дополнительно очищали на силикагеле с мелким размером частиц, получали (0.54 г, 11%) аналитически чистого продукта.

N-(4-иодфенил)трифламид (6).

Выход 0,48 г (15%). Белые иглы. Т. пл. 65°C (гексан).

ИК (KBr, v, см⁻¹): 3285, 3094, 2921, 2361, 1586, 1484, 1404, 1361, 1209, 1139, 1062, 1008, 944, 817, 704, 657, 607, 572, 520.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): $\delta = 7.73$ (д, 2H, CH^м, J 8.8 Гц), 7.04 (д, 2H, CH^o, J 8.8 Гц), 6.75 (уш.с, 1H, NH).

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C} = 138.8$ (Сⁿ), 133.5 (Сⁱ), 125.2 (С^o), 119.6 (к, CF₃, *J* 322.8 Гц), 92.3 (СⁿI).

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -75.0$.

Масс-спектр m/z (%): 351 (100) [M], 350 (48) [M – H], 218 (72) [M – SO₂CF₃], 91 (6) [218 – I];

HRMS вычислено для $C_7H_5F_3INO_2S$ (M^+): 350.9038. Найдено: 350.9036.

Найдено, %: C, 23.88; H, 1.42; N, 3.47; S 9.01; F 15.89; I 35.82. Вычислено, %: C, 23.95; H, 1.44; N, 3.99; S 9.13; F 16.23; I 36.15.

N-(2,4-дииодфенил)трифламид (7).

Выход 0,36 г (9%). Белый порошок. Т .пл. 116°C (гексан).

ИК (KBr, v, cm⁻¹): 3263, 3088, 2923, 2855, 1737, 1657, 1560, 1463, 1420, 1362, 1217, 1194, 1140, 1028, 935, 809, 715, 607, 573.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): δ = 8.18 (д, 1H, C³H, J 2.0 Гц), 7.69 (д. д, 1H, C⁵H, J 2.0, 8.6 Гц), 7.34 (д, 1H, C⁶H, J 8.6 Гц).

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C} = 147.0 \; ({\rm C}^3)$, 138.8 (${\rm C}^5$), 135.8 (${\rm C}^i$), 124.8 (${\rm C}^6$), 119.6 (к, CF₃, J 322.9 Гц), 94.0 (${\rm C}^2$ I), 92.1 (${\rm C}^4$ I).

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -75.3$.

Масс-спектр m/z (%): 476 (100) [M], 343 (66) [M – SO_2CF_3], 216 (14) [343 – I]; HRMS вычислено для $C_7H_4F_3I_2NO_2S$ (M⁺): 476.8004. Найдено: 476.8001.

Найдено, %: C, 17.52; H, 0.80; N, 2.49; S 6.45; F 11.57; I 52.76. Вычислено, %: C, 17.63; H, 0.85; N, 2.94; S 6.72; F 11.95; I 53.21.

N-(2-иод-1-фенилэтил)-N-(4-иодфенил)трифламид (8).

Выход 0.34 г, (7%). Светло-жёлтое масло.

ИК (KBr, v, см⁻¹): 3065, 3036, 2965, 2924, 2854, 1902, 1647, 1483, 1461, 1394, 1222, 1199, 1142, 1053, 1009, 910, 823, 730, 705, 617, 586, 526.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): $\delta = 7.62$ (д, 2H, CH^м, p-IC₆H₄, J 8.6 Гц), 7.30-7.41 (м, 3H, CH^{3,4,5}, C₆H₅), 7.01 (д, 2H, CH^o, p-IC₆H₄, J 7.5 Гц), 6.60 (уш. д, 2H, CH^{2,6}, C₆H₅, J 7.4 Гц), 5.63 (д. д, 1H, CHN, J 6.5, 9.5 Гц), 3.67 (д. д, 1H, CH^BCHI, J 6.6, 10.2 Гц), 3.57 (т, 1H, CH^ACHI, J 10.0 Гц).

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C} = 138.3$ (С^м, p-IC₆H₄), 134.5, 133.7, 131.9, 129.5, 128.6 (С^o, n-IC₆H₄), 119.8 (к, CF₃, J 323.3 Гц), 96.6 (СⁿI), 66.3 (CHN), 2.5 (CH₂I). ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm F} = -73.7$.

Найдено, %: C, 30.82; H, 1.98; N, 2.37; S 5.21; F 9.40; I 42.63. (C₁₅H₁₂F₃I₂NO₂S) Вычислено, %: C, 31.00; H, 2.08; N, 2.41; S 5.52; F 9.81; I 43.68.

2-иод-1-фенилэтанол (**9**). Выход 0.40 г (18%). Розовая жидкость. Спектральные характеристики продукта идентичны приведенным в работе [109].

N-фенилтрифламида с π -хлорстиролом в системе t-BuOCl-NaI-MeCN

Реакцию проводили и обрабатывали аналогично как в реакции со стиролом. Остаток после удаления растворителя $(5.42\ \Gamma)$ разделяли колоночной хроматографией с теми же элюентами, получая $(0.77\ \Gamma, 25\%)$ соединения **6**, $(0.91\ \Gamma, 17\%)$ N-[1-(4-хлорфенил)-2-иодэтил]-N-(4-иодфенил)трифламид **10**, который кристаллизовался из гексана, и $(0.40\ \Gamma, 15\%)$ 1-хлор-4-(1-хлор-2-иодэтил)бензол **11**.

N-[1-(4-хлорфенил)-2-иодэтил]-N-(4-иодфенил)трифламид (10).

Выход 0.91 г (17%). Белые кристаллы. Т. пл. 105°C (гексан)

ИК (КВr, v, см⁻¹): 3066, 2970, 2924, 2853, 1904, 1785, 1648, 1595, 1486, 1394, 1296, 1221, 1198, 1140, 1096, 1050, 1009, 944, 908, 829, 733, 651, 607, 580, 527.

ЯМР ¹Н (CDCl₃, м.д.): $\delta = 7.66$ (д, 2H, CH^м, $n\text{-IC}_6\text{H}_4$, J 8.5 Гц), 7.32 (д, 2H, CH^м, $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$, J 8.3 Гц), 6.96 (д, 2H, CH^o, $n\text{-IC}_6\text{H}_4$, J 8.3 Гц), 6.62 (д, 2H, CH^o, $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$, J 7.0 Гц), 5.60 (д.д, 1H, CHN, J 6.3, 9.7 Гц), 3.65 (д. д, 1H, CH^BCHI, J 6.3, 10.2 Гц), 3.50 (т, 1H, CH^ACHI, J 10.0 Гц).

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C} = 138.5$ (С^м, n-IC₆H₄), 135.6 (СⁱCH), 133.6 (С^м, n-ClC₆H₄), 133.1 (СⁱN), 131.7 (СⁿCl), 130.0 (С^o, n-ClC₆H₄), 128.9 (С^o, n-IC₆H₄), 119.8 (к, CF₃, J 323.0 Гц), 96.8 (СⁿI), 65.5 (CHN), 2.0 (CH₂I).

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -73.8$.

Найдено, %: C, 29.25; H, 1.71; N, 2.25; S 5.13; F 8.98; I 40.65; Cl 5.04. (C₁₅H₁₁ClF₃I₂NO₂S) Вычислено, %: C, 29.27; H, 1.80; N, 2.28; S 5.21; F 9.26; I 41.23; Cl 5.76.

1-хлор-4-(1-хлор-2-иодэтил)бензол (11).

Выход 0.40 г (15%). Красная жидкость.

ИК (КВг, v, см⁻¹): 3091, 3032, 2956, 2926, 2854, 1899, 1699, 1593, 1491, 1409, 1281, 1167, 1092, 1014, 872, 827, 777, 735, 689, 581, 519.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): $\delta = 7.38$ (д. т, 2H, CH^м, J 1.9, 8.4 Гц), 7.33 (д. т, 2H, CH^o, J 1.9, 8.5 Гц), 5.05 (д. д, 1H, CHCl, J 5.4, 9.9 Гц), 3.81 (д. д, 1H, $\underline{\text{CH}}^B$ CHI, J 5.4, 10.1 Гц), 3.68 (т, 1H, $\underline{\text{CH}}^A$ CHI, J 10.0 Гц).

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C} = 137.6$ (Cⁿ), 135.0 (CⁱCl), 129.0 (C^o), 128.6 (C^м), 60.6 (CHCl), 9.4 (CH₂I).

Найдено, %: C, 31.36; H, 2.06; I 40.51; Cl 21.68. (C₈H₇Cl₂I) Вычислено, %: C, 31.93; H, 2.34; I 42.17; Cl 23.56.

Реакция *N*-фенилтрифламида с винилциклогексаном в системе *t*-BuOCl-NaI-MeCN

Реакцию проводили как с алкенами **2** и **3**, указанными выше, в том же молярном соотношении и обрабатывали аналогично. Остаток после удаления растворителя (4.53 г) разделяли колоночной хроматографией на силикагеле с последующим

элюированием гексаном и смесью гексан-эфир = 2:1. Из гексанового экстракта был получен (0.53 г, 23%) иодгидрин **13** в виде розовой жидкости и (0.44 г, 10%) N-(2,4-дииодфенил)трифламида **7**. Из гексан-эфирного экстракта была получена смесь продуктов, которая была разделена на колонке с силикагелем с мелким размером частиц и с элюентами гексан и гексан-эфир = 1:1. Из гексана (0.71 г, 14%) аддукт **12** был получен в виде желтого масла, а из гексан-эфирного экстракта – (0.40 г, 13%) соединение **6**.

N-(2-циклогексил-2-иодэтил)-N-(4-иодфенил)трифламид (12).

Выход 0.71 г (14%), жёлтое масло

ИК (КВr, v, см⁻¹): 3067, 2925, 2855, 2667, 2609, 2531, 1955, 1904, 1776, 1645, 1588, 1483, 1448, 1396, 1312, 1218, 1188, 1140, 1069, 1006, 938, 894, 824, 767, 707, 611, 580, 530, 490.

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}$ = 139.0 (С^м), 136.0 (Сⁱ), 130.3 (С^o), 120.2 (к, CF₃, *J* 324.9 Гц), 95.3 (СⁿI), 57.8 (CH₂N), 40.4 (С^{циклогексил}), 40.0 (СНІ), 33.3 (С^{циклогексил}), 30.2 (С^{циклогексил}), 25.9 (С^{циклогексил}), 25.5 (С^{циклогексил}).

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -72.5$.

Найдено, %: C, 30.18; H, 3.05; N, 2.30; S 5.17; F 9.62; I 42.89. ($C_{15}H_{18}F_3I_2NO_2S$) Вычислено, %: C, 30.68; H, 3.09; N, 2.39; S 5.46; F 9.71; I 43.23.

1-циклогексил-2-иодэтанол (**13**) Выход 0.53 г (23%). Розовая жидкость. Спектральные характеристики совпадают с литературными данными [111].

Реакция N-фенилтрифламида с α -метилстиролом в системе t-BuOCl-NaI-MeCN

К раствору 0,70 г (3,1 ммоль) амида **1** и 1,40 г (9,3 ммоль) NaI в 50 мл ацетонитрила добавляют 0,73 г (6,2 ммоль) α-метилстирола 5 в атмосфере аргона в темноте, смесь охлаждали до -30°C, по каплям добавляли 1,01 г (9,3 ммоль) t-BuOCl, выдерживали смесь в течение 1 ч при -30 ° С и 24 ч при комнатной температуре. После завершения реакции растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 50 мл эфира и обрабатывали 50 мл водного $Na_2S_2O_3$. Экстракт сушили над $CaCl_2$, эфир удаляли, получая 1,33 г остатка, который анализировали методом ЯМР-спектроскопии. Анализ образование двух уже известных продуктов - 1-иод-2-фенилпропан-2-ола 14 и N-6 (4-иодфенил)трифламида В соотношении 1:1. Производные фенилтрифламида не образуются.

Реакция N,N'-бис(трифторметилсульфониламидо)метана со стиролом в системе t-BuOCl-NaI-MeCN

Раствор 2.00 г (6.5 ммоль) N,N'-бис(трифторметилсульфониламидо)метана **15**, 0.68 г (6.5 ммоль) стирола **2** и 2.93 г (19.5 ммоль) NaI в 60 мл ацетонитрила охлаждали до -30° С и в темноте по каплям прибавляли 2.12 г (19.5 ммоль) t-BuOCl. Смесь перемешивали в течение суток в атмосфере аргона. По завершении реакции растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 60 мл эфира, обрабатывали водным раствором Na₂S₂O₃, экстракт сушили CaCl₂. Растворитель удаляли в вакууме, остаток обрабатывали эфиром. Нерастворимую в эфире перекристаллизовали получая *N.N'*часть ИЗ гексана. бис(трифторметилсульфонил)мочевину 17 (0.60 г, 29%). Жидкий остаток (1.6 г) помещали в колонку с силикагелем (AcrosOrganics, 0.060–0.200 нм) и элюировали гексаном, выделяя 2-иодо-1-фенилэтанол 9 (0.10 г, 6%), затем смесью гексанэфир 1:1, выделяя трифламид **18** (0.50 г, 26%), и чистым эфиром, выделяя N-[2фенил-2-(трифторметилсульфонил)аминоэтил]трифламид 19 (0.50 г, 19%).

N,N'-Бис(трифторметилсульфонил)мочевина (17).

Выход 0.5 г (29%). Белый порошок, т. пл. 123.8–124.7°С (из гексана; лит. 129–131 °С [9]).

ИК (КВr, v, cм⁻¹): 3232, 2691, 1952, 1787, 1729, 1630, 1543, 1430, 1328, 1204, 1126, 976, 817, 757, 645, 595, 561, 500, 486.

ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): δ = 8.72 (c, NH). ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): δ _C = 119.82 (к, CF₃, *J* 320.3 Гц), 174.54 (C=O). ЯМР ¹⁹F (CD₃CN, м.д.): δ _E = -79.7.

1,1,1-трифтор-*N*-[2-фенил-2-

(трифторметилсульфонил)аминоэтил]метансульфонамид (19).

Выход 0.5 г (19%). Бесцветные кристаллы, спектральные характеристики продукта идентичны приведенным в работе [109].

Окисление *N,N'*-бис(трифторметилсульфониламидо)метана в системе *t*-BuOCl-NaI-MeCN

NaI 0.72 (4.8)Раствор ммоль) *N*,*N*′-Γ И бис(трифторметилсульфониламидо)метана 15 0.50 г (1.6 ммоль) в 30 мл ацетонитрила охлаждали до -30°C и в темноте по каплям прибавляли 0.52 г (4.8 ммоль) t-BuOCl. Смесь перемешивали в течение суток в атмосфере аргона. По завершении реакции растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 30 мл эфира, обрабатывали водным раствором $Na_2S_2O_3$, экстракт CaCl₂. Растворитель удаляли В остаток (0.3)сушили вакууме, L) *N*,*N*′перекристаллизовывали ИЗ получая гексана, бис(трифторметилсульфонил)мочевину 17 (0.20 г, 77%) и трифламид 18 (0.05 г, 21%).

3.2. Реакции N-аллилпроизводных трифтометансульфонамида с амидами сульфоновых и карбоновых кислот

Реакция *N*-аллилтрифламида с трифламидом в системе *t*-BuOCl-NaI-MeCN

К раствору 1.20 г (8 ммоль) трифторметансульфонамида **18** и 3.61 г (24 ммоль) NaI в 80 мл ацетонитрила добавляли 1.10 мл (8 ммоль) *N*-аллилтрифламида **20**. Смесь охлаждали до -30°С и по каплям добавляли 2.75 мл (24 ммоль) t-ВиОСI. Реакцию проводили в течение 24 ч в атмосфере аргона в темноте. После завершения растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира, обрабатывали 80 мл водного $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Растворитель был удален в вакууме, а темно-коричневый остаток (~ 2.0 г) помещают в колонку с силикагелем с крупным размером частиц и элюировали гексаном для разделения смолистых примесей, затем гексаном-эфиром = 1: 1 и чистым эфиром, чтобы получить N,N',N''-пропан-1,2,3-триилтрис(трифламид) **21** (1.93 г, 100%).

N,N',N''-пропан-1,2,3-триилтрис(трифламид) (21).

Выход 1,93 г (100%). Белый порошок, т. пл. 186°C.

ИК (КВr, v, см⁻¹): уш. 3319, 1457, 1382, 1233,1196, 1145, 1080, 1005, 950, 879, 817, 610, 511, 453.

ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): δ = 7.01 (уш.с, 3H, NH), 3.73 (м, CH), 3.46 (д. д, 2H, CH₂, J 14.8, 4.8 Γ ц), 3.34 (д. д., 2H, CH₂, J 14.6, 7.3 Γ ц).

ЯМР ¹³С (CD₃CN, м.д.): $\delta_{\rm C}=120.4$ (к, 2CF₃, J 320.8 Гц), 120.2 (к, CF₃, J 320.0 Гц), 56.7 (CH), 45.7 (2CH₂).

ЯМР ¹⁹F (CD₃CN, м.д.): $\delta_F = -77.5$ (2CF₃), -77.7 (CF₃).

Найдено, %: C, 15.11; H, 1.95; N, 8.39; S 19.69; F 35.20. ($C_6H_8F_9N_3O_6S_3$) Вычислено, %: C, 14.85; H, 1.66; N, 8.66; S 19.82; F 35.23

Реакция *N*-аллилтрифламида с аренсульфонамидами и трифторацетамидом в системе *t*-BuOCl-NaI-MeCN (общая методика)

К раствору 8 ммоль аренсульфонамида **22-25** или трифторацетамида **42**, 3,57 г (24 ммоль) NaI в 80 мл ацетонитрила добавляли 1,10 мл (8 ммоль) *N*-аллилтрифламида **20**, смесь охлаждали до -30°C и по каплям добавляли 2,72 мл (24 ммоль) *t*-BuOCl. Реакцию проводили в течение 24 ч в атмосфере аргона в темноте. После завершения растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира, обрабатывали 80 мл водного Na₂S₂O₃, экстракт сушили над CaCl₂. Растворитель удаляли в вакууме, темно-коричневый остаток (~ 2,63 г) помещали в колонку с силикагелем с крупным размером частиц и элюировали гексаном, затем смесью гексан-эфир = 1: 1 и чистым эфиром. Из эфирного экстракта был выделен непрореагировавший 5-аренсульфонамид или трифторацетамид. Из экстракта гексана был получен 2,5-бис(хлорметил)-1,4-бис[(трифторметил)сульфонил]пиперазин **26**.

2,5-бис(хлорметил)-1,4-бис[(трифторметил)сульфонил]пиперазин (26) Белый порошок, т. пл. 188°C.

ИК (KBr, v, см⁻¹): 2982, 2262, 1454, 1389, 1333, 1293, 1231, 1193, 1143, 1101, 1054, 1005, 941, 857, 807, 758, 652, 585, 493.

ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): δ = 4.31-4.19 (м, 2CH), 4.02 (д, 2H, CHH^A, J 14.9 Гц), 3.88 (д. д, 2H, CH₂Cl, *J* 11.4, 9.6 Гц), 3.74 (д. д, 2H, CH₂Cl, *J* 11.7, 5.9 Гц), 3.65 (д. д, 2H, CHH^B, *J* 14.9, 3.6 Гц).

ЯМР ¹³С (CD₃CN, м.д.): $\delta_{\rm C}=120.1$ (к, CF3, J 321.2 Гц), 55.0 (2CH), 43.0 (2CH₂Cl), 40.4 (2CH₂).

ЯМР ¹⁹F (CD₃CN, м.д.): δ_F = -76.0.

Масс спектр, m/z (Irel, %): 446 (0.3) [M] $^+$, 397 (100) [M–CH $_2$ Cl] $^+$, 313 (3.9) [M–CF $_3$ SO $_2$] $^+$, 263 (84.6) [M–CH $_2$ Cl–CF $_3$ SO $_2$] $^+$, 131 (26.1) [264–CF $_3$ SO $_2$] $^+$, 95 (36.7) [131–HCl] $^+$, 90 (33.3) [131–C $_3$ H $_5$] $^+$, 69 (54.5) [CF $_3$].

Найдено, %: C, 21.43; H, 2.10; N, 6.02; Cl 15.86%. ($C_8H_{10}Cl_2F_6N_2O_4S_2$) Вычислено, %: C, 21.49; H, 2.25; N, 6.26; Cl 15.86%.

Реакция *N,N* '-диаллилтрифламида с трифламидом в системе *t*-BuOCl-NaI-MeCN

К раствору 3.87 г (26 ммоль) трифторметансульфонамида 18 и 11.69 г (39 ммоль) NaI в 80 мл ацетонитрила добавляли 2.35 мл (13 ммоль) N,Nдиаллилтрифламида 27, смесь охлаждали до -30°C и по каплям добавляли 8.86 мл (78 ммоль) t-BuOCl. Реакцию проводили в течение 24 ч в атмосфере аргона в темноте. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира и обрабатывали 80 мл водного Na₂S₂O₃. Экстракт сушили над CaCl₂, растворитель удаляли в вакууме, темно-красный остаток (~ 3.5 г) промывали хлороформом (3×15 мл) с получением ~2.0 г вязкого жидкого остатка и ~ 1.5 г кристаллического остатка, который кристаллизуется из хлороформа. минимального количества Выпавшие В осадок кристаллы отфильтровывали сушили, что дало (0.40)Γ, 9%) 3,7,9-И трис[(трифторметил)сульфонил]-3,7,9-триазабицикло[3.3.1]нонан **31** бесцветных кристаллов с т.пл. 283°С. Из фильтрата растворитель удаляли в вакууме, кристаллический остаток промывали эфиром, получая (0.85 г. 16%) 3,7дииод-1,5-бис[(трифторметил)сульфонил]-1,5-диазокан 30 в виде белого порошка, т.пл. 253°C. Оставшуюся вязкую жидкость (~ 2.0 г) растворяли в горячем гексане и охлаждали, получая два слоя: ~ 1.1 г коричневого вязкого слоя и 0.9 г прозрачной жидкости фиолетового цвета. Вязкую коричневую фракцию очищали на колонке с силикагелем с крупным размером частиц, используя гексан и смесь гексан-хлористый метилен = 3:1 в качестве элюентов, получая (0.91 г, 21%) 1,1,1-Трифтор-N-(2-иод-3- $\{[(трифторметил)сульфонил]амино<math>\}$ пропил)-N-проп-2-ен-1илметансульфонамид 28, светло-коричневая жидкость. Аналогично, вторую пурпурную фракцию очищали на колонке с силикагелем с крупным размером частиц с теми же элюентами, чтобы получить (0.59 г, 9%) 1,1,1-трифтор-N,N-

бис(2-иод-3-{[(трифторметил)сульфонил]амино}пропил)метансульфонамид **29** в виде бесцветной жидкости.

1,1,1-Трифтор-N-(2-иод-3-{[(трифторметил)сульфонил]амино}пропил)-N-проп-2-ен-1-илметансульфонамид (28)

Выход 0.91 г (21%). Светло-коричневая жидкость.

ИК (КВr, v, см⁻¹): уш. 3300, 2936, 1646, 1432, 1391, 1324, 1280, 1224, 1192, 1133, 1051, 990, 937, 914, 862, 787, 745, 708, 649, 594, 499.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): $\delta = 5.90–5.77$ (м, 1H, CH=CH₂), 5.47–5.38 (м, 2H, CH=CH₂), 4.54–4.45 (м, 1H, CHI), 4.20 (д. д. 1H, NCH^BCHI, J 15.4, 6.7 Γ ц), 4.09–3.94 (м, 2H, NHCH₂CHI), 3.90–3.81 (м, 2H, CH₂CH=CH₂), 3.70 (д. д. 1H, NCH^ACHI, J 15.4, 7.6 Γ ц).

ЯМР 13 С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}=119.9$ (к, CF₃, J 323.3 Гц), 130.6 (CH), 122.2 (CH₂), 52.7 (CH₂CHI), 52.4 (CH₂CHCH₂), 47.7 (CH₂NH), 26.0 (CHI).

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -75.2$.

Найдено, %: C, 19.57; H, 2.70; N, 5.15; S 12.23; F 22.15; I 24.60. ($C_8H_{11}F_6IN_2O_4S_2$) Вычислено, %: C, 19.06; H, 2.20; N, 5.56; S 12.72; F 22.61; I 25.17.

1,1,1-трифтор-*N*,*N*-бис(2-иод-3-

{[(трифторметил)сульфонил]амино}пропил)метансульфонамид (29)

Выход 0.59 г (9%). Бесцветная жидкость.

ИК (KBr, v, см⁻¹): уш. 3301, 2950, 2858, 1435, 1392, 1324, 1264, 1222, 1196, 1131, 1058, 982, 916, 857, 784, 740, 706, 599, 497.

ЯМР ¹Н (CDCl₃, м.д.): $\delta = 4.63$ –4.55 (м, 2H, CHI, первый диастереоизомер), 4.54–4.44 (м, 2H, CHI, второй диастереоизомер), 4.18–4.08 (м, 4H, NHC*H*2CHI, первый диастереоизомер), 4.05–3.95 (4H, NHC*H*2CHI, второй диастереоизомер), 3.92–3.73 (8H, NC*H*2CHI в двух диастереомерах).

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C} = 119.6$ (к, CF₃, J 323.4 Гц), 119.5 (к, CF₃, J 323.4 Гц), 56.0 (CH₂N), 55.7 (CH₂N), 47.8 (CH₂NH), 25.7 (CHI), 25.5 (CHI).

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -74.1$.

Найдено, %: C, 14.28; H, 1.34; N, 4.90; S 11.84; F 21.38; I 33.12. ($C_9H_{12}F_9I_2N_3O_6S_3$) Вычислено, %: C, 13.87; H, 1.55; N, 5.39; S 12.35; F 21.94; I 32.57.

3,7-дииод-1,5-бис[(трифторметил)сульфонил]-1,5-диазокан (30)

Выход 0.85 г (16%). Белый порошок, т .пл. 253°C

ИК (КВr, v, см⁻¹): 1631, 1456, 1395, 1307, 1221, 1197, 1130, 1001, 862, 801, 777, 734, 661, 591, 496, 423.

ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): $\delta = 4.57$ (м, 2H, CHI), 4.27 (д, 4H, CH₂N, *J* 15.4 Гц), 3.85 (д, 2H, CH₂N, *J* 15.7 Гц), 3.82 (д, 2H, CH₂N, *J* 15.7 Гц).

ЯМР 13 С (CD₃CN, м.д.): $\delta_{\rm C}=117.8$ (к, CF₃, J 324.0 Гц), 60.7 (CH₂N), 725.2 (CHI).

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -73.7$.

Масс спектр, m/z (Irel, %): 630 (0.2) [M]⁺, 503 (50) [M–I]⁺, 375 (12) [503–HI]⁺, 243 (42) [503–HI–CF₃SO₂]⁺, 69 (62) [CF₃]⁺, 41 (100) [CH₂CHCH₂]⁺.

Найдено, %: C, 15.70; H, 1.48; N, 4.48; S 10.58; F 18.35; I 40.04. ($C_8H_{10}F_6I_2N_2O_4S_2$) Вычислено, %: C, 15.25; H, 1.60; N, 4.45; S 10.18; F 18.09; I 40.28.

3,7,9-трис[(трифторметил)сульфонил]-**3,7,9-триазабицикло**[**3.3.1**]нонан (**31**)

Выход 0.40 г (9%). Бесцветные кристаллы, т. пл. 283°C

ИК (КВr, v, см⁻¹): 1641, 1401, 1336, 1235, 1189, 1119, 1099, 1054, 990, 947, 909, 770, 734, 666, 590, 462.

ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): δ = 4.32 (м, 2H, CHI), 4.13 (д, 4H, CH₂N, *J* 13.2 Гц), 3.61 (д, 4H, CH₂N, *J* 13.0 Гц).

ЯМР ¹³С (CD₃CN, м.д.): $\delta_{\rm C}=119.0$ (q, CF₃, J 323.2 Гц), 118.4 (q, CF₃, J 320.2 Гц), 49.8 (CHN), 49.3 (CHN), 30.6 (CH₂N).

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -75.3$ (CF₃NCH), -78.3 (CF₃NCH₂).

Масс спектр, m/z (Irel, %): 523 (2) [M]⁺, 390 (64) [M–CF₃SO₂]⁺, 257 (55) [390–CF₃SO₂]⁺, 124 (95) [257–CF₃SO₂]⁺, 95 (92) [124–CH₂N]⁺, 69 (100) [CF₃]⁺, 42 (86) [C₃H₆]⁺.

Найдено, %: C, 20.98; H, 1.80; N, 7.81; S 17.95; F 32.19. ($C_9H_{10}F_9N_3O_6S_3$) Вычислено, %: C, 20.65; H, 1.93; N, 8.03; S 18.38; F 32.67.

Реакция N,N'-диаллилтрифламида с π -толуолсульфонамидом в системе t-BuOCl-NaI-CH $_3$ CN

К раствору 1.12 г (7 ммоль) п-толуолсульфонамида **22** и 2.95 г (20 ммоль) NaI в 80 мл ацетонитрила добавляли 1.50 г (7 ммоль) N, N-диаллилтрифламида **27**, смесь охлаждали до -30°C и по каплям добавляли 2.24 мл (20 ммоль) t-BuOCI. Реакцию вели в течение 24 ч, в инертной атмосфере (аргон) и при затемнении. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 50 мл этилацетата и обрабатывали 80 мл водного $Na_2S_2O_3$. Экстракт сушили над $CaCl_2$, растворитель удаляли в вакууме, остаток помещали в колонку с силикагелем с крупным размером частиц и элюировали гексаном, затем смесью гексан-эфир = 1:1 и чистым эфиром. Из эфирной вытяжки выделили 0.84 г исходного n-толуолсульфонамида, а, после удаления гексана, получили \sim 1.07 г жидкого остатка темно-оранжевого цвета, который подвергли дальнейшей очистке на колонке с мелким силикагелем. Элюентами служили гексан и чистый эфир. После отделения смолистых примесей, выделили 0.35 г (10%) N-(2-иод-3-{про-2-ен-1-ил[(трифторметил)сульфонил]амино}пропил)-4-метилбензолсульфонамид **32**.

N-(2-иод-3-{про-2-ен-1-ил[(трифторметил)сульфонил]амино}пропил)-4-метилбензолсульфонамид (32)

Выход 0.35 г (10%). Вязкая жидкость жѐлтого цвета.

ИК (KBr, v, см⁻¹): 3281, 2928, 1650, 1599, 1438, 1389, 1331, 1224, 1192, 1161, 1137, 1092, 1045, 937, 815, 785, 749, 708, 665, 592, 553, 498.

ЯМР ¹Н (CDCl₃, м.д.): $\delta = 7.83$ (д. д, 2H, C $H^{2.6}$, J 8.3, 3.0 Гц), 7.75 (д. д, 2H, C $H^{2.6}$, J 6.7, 1.5 Гц), 7.39-7.34 (м, 2H, CH^{3.5}, J 17.0, 8.5, 0.42 Гц), 5.92-5.71 (м, 1H, CH=CH₂), 5.47–5.37 (м, 2H, CH=CH₂), 4.95 (с, 1H, NH), 4.55–4.44 (м, 1H, CHI),4.20 (д. д, 2H, NCHH^BCHI, J 15.8, 6.4 Гц), 3.89-3.82 (м, 2H, NHCH^AHCHI), 3.76-3.65 (м, 2H, CH₂CH=CH₂), 2.48 (с, 3H, CH₃)

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C} = 144.2$ (Cⁿ), 136.5 (Cⁱ), 130.6 (CH=), 130.1 (С^м), 127.1 (C^o),126.5 (к, CF₃, J 328.1 Гц), 122.6 (=CH₂), 52.5 (CH₂CHI), 52.1 (CH₂CHCH₂), 47.9 (CH₂N), 21.6 (CH₃), 21.6 (CHI).

ЯМР 19 F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -75.0$.

Найдено, %: C, 31.70; H, 3.38; N, 4.92; S 11.63; F 10.48; I 23.49. ($C_{14}H_{18}F_3IN_2O_4S_2$) Вычислено, %: C, 31.95; H, 3.45; N, 5.32; S 12.18; F 10.83; I 24.11.

Реакция N,N'-диаллилтрифламида с бензолсульфонамидом в системе t-BuOCl-NaI-MeCN

К раствору 1.03 г (7 ммоль) бензолсульфонамида 23 и 2.95 г (20 ммоль) NaI приливали 50 мл ацетонитрила. К этому раствору добавляли $1.5 \, \Gamma \, (7 \, \text{ммоль}) \, N, N$ диаллилтрифламида 27, затем полученную смесь охлаждали до -30°C, после чего по каплям вливали 2.24 мл (20 ммоль) t-BuOCl. Реакцию вели в течение 24 ч, в инертной атмосфере (аргон) и при затемнении. Далее растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 50 мл этилацетата и обрабатывали его 50 мл водного раствора $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Затем растворитель снова удаляли на вакууме, ~1.75 г светло-желтого остатка помещали на колонку с крупным силикагелем и элюировали гексаном, смесью гексанэфир=1:1, чистый эфир. Из эфирной вытяжки выделили 0.61 г исходного бензолсульфонамида, а, удалив гексан, получили две жидкие фракции темнооранжевого 0.43 (13%)*N*-(3-(*N*-аллил-1,1,1цвета, a именно трифторметансульфонамидо)-2-иодпропил)бензолсульфонамида 33 и 0.95 г (37%) N-аллил-N-(3-хлор-2-иодпропил)трифторметансульфонамида **36**.

N-(3-(N-аллил-1,1,1-трифторметансульфонамидо)-2-иодпропил)бензолсульфонамид (33)

Выход 0.43 г (13%). Жидкость тёмно-оранжевого цвета.

ИК (KBr, v, cм⁻¹): 3330, 3081, 2930, 2858, 2611, 1972, 1894, 1730, 1646, 1443, 1391, 1331, 1290, 1224, 1190, 1135,1050, 991, 937, 915, 862, 788, 740, 695, 594, 500.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): $\delta = 8.01$ -7.81 (м, 2H, CH^{2,6}), .7.77-7.66 (м, 1H, CH⁴), 7.66-7.43 (м, 2H, CH^{3,5}), 5.90–5.70 (м, 1H, CH=), 5.47–5.38 (м, 2H, =CH₂), 4.56–4.38 (м, 1H, CHI), 4.19 (д. д,1H, NCH^BCHI, J 15.4, 6.0 Гц), 4.11-3.92 (м, 2H, NHCH₂CHI), 3.85 (д. д, 2H, CH₂CH=CH₂, J 11.0, 7.3 Гц), 3.70 (д. д, 1H, NCH^ACHI, J 14.6,7.5 Гц).

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C} = 133.2$ (Cⁱ), 130.6 (CH=), 129.4 (Cⁿ), 129.2 (C^M), 127.6 (C^o), 122.3 (=CH₂), 119.7 (к, CF₃, J 323.0 Гц), 52.6 (CH₂CHI), 52.3 (CH₂CHCH₂), 47.6 (CH₂NH), 26.0 (CHI).

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -75.1$.

Найдено, %: C, 29.96; H, 3.02; N, 5.43; S 12.46; F 11.10; I 24.30. $(C_{13}H_{16}F_3IN_2O_4S_2)$ Вычислено, %: C, 30.48; H, 3.15; N, 5.47; S 12.52; F 11.13; I 24.77

N-аллил-N-(3-хлор-2-иодпропил)трифторметансульфонамид (36)

Выход 0.95 г (37%). Жидкость тёмно-оранжевого цвета.

ИК (KBr, v, см⁻¹): 3086, 2987, 2943, 2881, 1646, 1431, 1390, 1280, 1222, 1190, 1134, 1050, 990, 936, 915, 862, 787, 746, 708, 594, 499.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): $\delta = 5.88-5.73$ (м, 1H, CH=), 5.45-5.35 (м, 2H, =CH₂), 4.52-4.41 (м, 1H, CHI), 4.17 (д. д, 1H, NC H^B CHI, J 15.7, 6.5 Гц), 4.07-3.90 (м, 2H, CIC H_2 CHI), 3.83 (д. д, 2H, C H_2 CH=CH₂, J 12.0, 7.0 Гц), 3.69 (д. д,1H, NC H^A CHI, J 15.1, 8.0 Гц).

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}$ = 130.9 (CH=), 122.4 (=CH₂), 120.0 (к, CF₃, *J* 323.4 Гц), 53.0 (*C*H₂CHI), 52.6 (*C*H₂CHCH₂), 48.0 (*C*H₂Cl), 26.3 (*C*HI).

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -75.2$.

Найдено, %: C, 21.46; H, 2.57; N, 3.58; S 8.20; F 13.93; I 32.11; Cl 8.93. ($C_7H_{10}ClF_3INO_2S$) Вычислено, %: C, 21.47; H, 2.57; N, 3.58; S 8.19; F 14.56; I 32.41; Cl 9.05

Реакция N,N'-диаллилтрифламида с 4-хлорбензолсульфонамидом в системе t-BuOCl-NaI-MeCN

К раствору 1.26 г (7 ммоль) 4-хлорбензолсульфонамида 24 и 2.95 г (20 ммоль) NaI приливали 50 мл ацетонитрила. К этому раствору добавляли 1.5 г (7 ммоль) *N,N*-диаллилтрифламида **27**, затем полученную смесь охлаждали до -30°C, после чего по каплям вливали 2.24 мл (20 ммоль) t-BuOCl. Реакцию вели в течение 24 ч, в инертной атмосфере (аргон) и при затемнении. Далее растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 50 мл этилацетата и обрабатывали его 50 мл водного раствора $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Затем растворитель снова удаляли на вакууме, ~1.80 г коричневого остатка помещали на колонку с мелким силикагелем и элюировали гексаном, смесью гексан-эфир=1:1, чистый эфир. Из эфирной вытяжки выделили 0.69 г исходного 4хлорбензолсульфонамида, а, удалив гексан, получили жидкую фракцию светложѐлтого 1.01 (39%)*N*-аллил-*N*-(3-хлор-2цвета, a именно Γ иодпропил)трифторметансульфонамида 36.

Реакция *N,N* '-диаллилтрифламида с 4-нитробензолсульфонамидом в системе *t*-BuOCl-NaI-MeCN

К раствору 1.32 г (7 ммоль) 4-нитробензолсульфонамида **25** и 2.95 г (20 ммоль) NaI приливали 50 мл ацетонитрила. К этому раствору добавляли 1.5 г (7 ммоль) N,N-диаллилтрифламида **27**, затем полученную смесь охлаждали до -30°C, после чего по каплям вливали 2.24 мл (20 ммоль) t-BuOCl. Реакцию вели в течение 24 ч, в инертной атмосфере (аргон) и при затемнении. Далее растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 50 мл этилацетата и обрабатывали его 50 мл водного раствора $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Затем растворитель снова удаляли на вакууме, \sim 1.52 г коричневого остатка помещали на колонку с мелким силикагелем и элюировали гексаном, смесью гексан-эфир=1:1, чистый эфир. Из эфирной вытяжки выделили 0.74 г исходного 4-

нитробензолсульфонамида, а, удалив гексан, получили бесцветную жидкость, а именно $0.97\ \Gamma$ (38%) N-аллил-N-(3-хлор-2-иодпропил)трифторметансульфонамида **36**.

Реакция N,N'-диаллилтрифламида с трифторацетамидом в системе t-BuOCl-NaI-MeCN

К раствору 0.74 г (7 ммоль) трифторацетамида **42** и 2.95 г (20 ммоль) NaI приливали 50 мл ацетонитрила. К этому раствору добавляли $1.50 \, \Gamma \, (7 \, \text{ммоль}) \, N, N$ диаллилтрифламида 27, затем полученную смесь охлаждали до -30°C, после чего по каплям вливали 2.24 мл (20 ммоль) t-BuOCl. Реакцию вели в течение 24 ч, в инертной атмосфере (аргон) и при затемнении. Далее растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 50 мл диэтилового эфира и обрабатывали его 50 мл водного раствора $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Затем растворитель снова удаляли на вакууме, ~1.59 г коричневого остатка помещали на колонку с мелким силикагелем, элюировали гексаном и чистым эфиром. После удаления растворителей получили 0.98 г вязкой жидкости желтого цвета, промыв которую четыр еххлористым углеродом, выделили 0.25 г исходного 0.68 трифторацетамида И Γ (22%)*N*-(3-(*N*-аллил-1,1,1трифторметансульфонамидо)-2-иодпропил)трифторацетамида 45.

N-(3-(N-аллил-1,1,1-трифторметансульфонамидо)-2-иодпропил)трифторацетамид (45)

Выход 0.68 г (22%). Вязкая жидкость светло-жёлтого цвета.

ИК (КВr, v, см⁻¹): 3384, 3325, 3094, 2937, 1718, 1648, 1552, 1439, 1389, 1220, 1189, 1138, 1034, 995, 939, 909, 788, 729, 592, 503.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): $\delta = 7.20$ (т, 1H, NH, J 5.7 Γ ц), 5.92-5.67 (м, 1H, CH=), 5.48–5.31 (м, 2H, =CH₂), 4.45-4.30 (м, 1H, CHI), 4.19-4.01 (м, 2H, NHCH B CHI), 4.01-3.76 (м, 2H, NC A HCHI), 3.76-3.50 (м, 2H, C A 2CH=CH₂).

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}=157.8$ (к, C=O, J 37.6 Hz), 130.8 (CH=), 122.1 (=CH₂), 119.8 (к, CF₃, J 322.1 Γ ц), 115.8 (к, CF₃, J 287.3 Γ ц), 53.0 (*C*H₂CHI), 52.4 (*C*H₂CHCH₂), 44.1 (*C*H₂NH), 23.8 (*C*HI).

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -75.8$.

Найдено, %: C, 22.99; H, 2.30; N, 5.58; S 6.47; F 24.20; I 26.74. ($C_9H_{11}F_6IN_2O_3S$) Вычислено, %: C, 23.09; H, 2.37; N, 5.98; S 6.85; F 24.35; I 27.11.

Реакция N,N-диаллилтрифламида с ацетамидом в системе t-BuOCl-NaI-CH $_3$ CN.

К раствору 0.39 г (7 ммоль) ацетамида 43 и 2.95 г (20 ммоль) NaI приливали 50 мл ацетонитрила. К этому раствору добавляли 1.5 г (7 ммоль) N,N-диаллилтрифламида 27, затем полученную смесь охлаждали до -30° С, после чего по каплям вливали 2.24 мл (20 ммоль) t-BuOCl. Реакцию вели в течение 24 ч, в инертной атмосфере (аргон) и при затемнении. Далее растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 50 мл диэтилового эфира и обрабатывали его 50 мл водного раствора $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Затем растворитель снова удаляли на вакууме, ~ 1.78 г коричневого остатка помещали на колонку с мелким силикагелем и элюировали гексаном, смесью гексан-эфир=1:1, чистый эфир. Из эфирной вытяжки выделили 0.10 г исходного ацетамида, а, удалив гексан, получили бесцветную жидкость, а именно 1.60 г (62%) N-аллил-N-(3-хлор-2-иодпропил)трифторметансульфонамида 36.

Реакция *N*,*N*-диаллилтрифламида с бензамидом в системе *t*-BuOCl-NaI-MeCN.

К раствору 0.79 г (7 ммоль) бензамида **44** и 2.95 г (20 ммоль) NaI приливали 50 мл ацетонитрила. К этому раствору добавляли 1.5 г (7 ммоль) N,N- диаллилтрифламида **27**, затем полученную смесь охлаждали до -30°C, после чего по каплям вливали 2.24 мл (20 ммоль) t-BuOCl. Реакцию вели в течение 24 ч, в

инертной атмосфере (аргон) и при затемнении. Далее растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток растворяли в 50 мл диэтилового эфира и обрабатывали его 50 мл водного раствора $Na_2S_2O_3$, экстракт сушили над $CaCl_2$. Затем растворитель снова удаляли на вакууме, ~1.67 г темно-коричневого смолистого остатка помещали на колонку с крупным силикагелем и элюировали гексаном, смесью гексан-эфир=1:1, чистый эфир. Из эфирной вытяжки выделили 0.21 г исходного бензамида, а, удалив эфирно-гексановую часть, получили яркожидкость, a именно 0.97 Γ (38%)N-аллил-N-(3-хлор-2красную иодпропил)трифторметансульфонамида 36.

3.3 Реакции аллилзамещенных гетероатомных соединений с трифторметансульфонамидом Реакция аллилэтилового эфира с трифламидом в системе t-BuOCl-NaI-MeCN

К раствору 1.00 г (6.8 ммоль) трифторметансульфонамида 18 и 3.06 г (20.4 ммоль) NaI в 60 мл ацетонитрила добавляли 0.59 г (6.8 ммоль) аллилэтилового эфира 46, смесь охлаждали до -30°C и по каплям добавляли 2.30 мл (20.4 ммоль) t-BuOCl. Реакцию проводили в течение 24 ч в атмосфере аргона в темноте. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира и обрабатывали 80 мл водного Na₂S₂O₃. Экстракт сушили над CaCl₂, растворитель удаляли в вакууме. Остаток (~ 1.50 г) помещали в колонку с силикагелем с крупным размером частиц и элюировали гексаном, затем смесью 1:1 *N,N'*-(3-этоксипропан-1,2гексан-эфир ИЗ которой выделили диил)бис(трифторметансульфонамид) 48 (1.45 г, 68%). Аналитически чистый образец был получен перекристаллизацией из хлороформа.

N,N'-(3-этоксипропан-1,2-диил)бис(трифторметансульфонамид) (48) Выход 1.45 г (68%). Бесцветные кристаллы, т.пл. 48.5 °C.

ИК (КВr, v, см⁻¹): 3304, 3140, 2984, 2887, 2612, 1961, 1706, 1644, 1439, 1379, 1227, 1195, 1146, 1089, 1010, 894, 870, 830, 755, 606, 509, 495.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): δ = 5.69 (уш.с, 1H, NH), 5.67 (уш.с, 1H, NH), 3.89–3.80 (м, 1H, CH), 3.72–3.48 (м, 6H, C H_2 CHOC H_2), 1.23 (т, 3H, CH₃, J 7.0 Γ ц);

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}$ = 119.65 (к, CF₃, J 320.9 Гц), 119.57 (q, CF₃, J 320.4 Гц), 70.34 (CH*C*H₂O), 67.58 (CH₃*C*H₂O), 54.26 (*C*HN), 46.84 (CH*C*H₂N), 14.77 (CH₃);

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -77.11, -77.45$.

Найдено, %: С 21.31; Н 3.02; N 7.03; S 16.42; F 29.13. ($C_7H_{12}F_6N_2O_5S_2$) Вычислено, %: С, 21.99; H, 3.16; N, 7.33; S, 16.77; F, 29.82.

Реакция аллилфенилового эфира с трифламидом в системе *t*-BuOCl-NaI-MeCN

К раствору 1,00 г (6.8 ммоль) трифторметансульфонамида **18** и 3,06 г (20.4 ммоль) NaI в 60 мл ацетонитрила добавляли 0.91 г (6.8 ммоль) аллилфенилового эфира **47**, смесь охлаждали до -30°C и по каплям добавляли 2,30 мл (20.4 ммоль) t-BuOCl. Реакцию проводили в течение 24 ч в атмосфере аргона в темноте. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира и обрабатывали 80 мл водного Na₂S₂O₃. Экстракт сушили над CaCl₂, растворитель удаляли в вакууме. Остаток (~ 1,50 г) помещали в колонку с силикагелем с крупным размером частиц и элюировали смесью гексан-эфир = 1:1 из которой выделили N,N'-(3-феноксипропан-1,2-диил)бис(трифторметансульфонамид) **49** (1.70 г, 93%). Аналитически чистый образец был получен перекристаллизацией из хлороформа.

N,N'-(3-феноксипропан-1,2-диил)бис(трифторметансульфонамид) (49) Выход 1.70 г (93%). Масло.

ИК (КВr, v, см⁻¹): 3304, 3071, 3032, 2926, 2892, 1946, 1693, 1647, 1597, 1534, 1496, 1496, 1439, 1379, 1295, 1229, 1198, 1146, 1083, 1009, 907, 882, 822, 755, 688, 607, 511.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): δ = 7.34 (т, 2H, CH, J 8.1 Γ ц), 7.07 (т, 1H, CH, J 8.1 Γ ц), 6.91 (д, 2H, CH, J 8.1 Γ ц), 5.75 (д, 1H, NH, J 8.9 Γ ц), 5.55 (д, 1H, NH, J 5.6 Γ ц), 4.24–4.00 (m, 3H, OC H_2 CH), 3.68 (т, 2H, NHC H_2 CH $_2$, J 5.6 Γ ц);

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}$ = 157.3, 129.9, 122.5, 119.6 (к, CF₃, J 320.5 Гц), 119.5 (к, CF₃, J 320.2 Гц), 67.33 (CHCH₂O), 54.6 (CHN), 45.98 (CHCH₂N);

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -76.90, -77.14$.

Найдено, %: С 30.16; Н 2.92; N 6.65; F 26.23. ($C_{11}H_{12}F_6N_2O_5S_2$) Вычислено, %: С, 30.70; H, 2.81; N, 6.51; F, 26.49.

Реакция диаллилового эфира с трифламидом в системе *t*-BuOCl-NaI-MeCN

К раствору 2,00 г (13.4 ммоль) трифторметансульфонамида **18** и 6,00 г (40.2 ммоль) NaI в 80 мл ацетонитрила добавляли 1,60 мл (13.4 ммоль) диаллилового эфира **50**, смесь охлаждали до -30°C и по каплям добавляли 4,60 мл (40.2 ммоль) t-BuOCl. Реакцию проводили в течение 24 ч в атмосфере аргона в темноте. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 80 мл диэтилового эфира и обрабатывали 80 мл водного Na₂S₂O₃. Экстракт сушили над CaCl₂, растворитель удаляли в вакууме. Остаток (~ 4,40 г) промыли смесью гексан-хлороформ = 1:1, где получили 1,1,1-трифтор-N-((5-(иодметил)-4-((трифторметил)сульфонил)морфолин-3-ил)метил)метансульфонамид **51** (2.1 г, 60%) и после помещали в колонку с силикагелем с крупным размером частиц и элюировали хлороформом, получая 3,7-дииод-5-((трифторметил)сульфонил)-1,5-оксазокан **52** (1.7 г, 25%).

1,1,1-трифтор-*N*-((5-(иодметил)-4-((трифторметил)сульфонил)морфолин-3-ил)метил)метансульфонамид (51)

Выход 2.1 г (60%). Бесцветные кристаллы, т. пл. 139.3°C.

ИК (КВr, v, см⁻¹): 3316, 3189, 2964, 2924, 2873, 1648, 1536, 1516, 1450, 1439, 1385, 1227, 1194, 1146, 1081, 1036, 1005, 918, 849, 765, 696, 677, 601, 503.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): $\delta = 6.43$ (д, 1H, NH, J 8.9 Γ ц), 4.19–3.25 (м, 10H);

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C} = 119.6$ (к, CF₃, J 321.1 Гц), 119.3 (к, CF₃, J 321.2 Гц), 77.29 (OCH₂N), 69.0 (OCH₂N), 67.6 (CH₂NH), 58.0 (CHN), 57.0 (CHN), 42.0 (CH₂I);

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -76.4, -77.3$;

Найдено, %: С 18.38; Н 2.17; N 5.33; S 12.35; F 21.66. ($C_8H_{11}F_6IN_2O_5S_2$) Вычислено, %: С, 18.47; H, 2.13; N, 5.39; S, 12.33; F, 21.91.

3,7-дииод-5-((трифторметил)сульфонил)-1,5-оксазокан (52)

Выход 1.7 г (25%). Бесцветные кристаллы, т. пл. 145.5 °C.

ИК (КВr, v, см⁻¹): 2945, 2878, 1662, 1455, 1390, 1347, 1221, 1193, 1125, 1064, 1044, 1004, 966, 921, 861, 799, 730, 680, 590, 500.

ЯМР 1 H (CDCl₃+CD₃CN, м.д.): $\delta = 4.5-3.3$ (м, 10H);

ЯМР 13 С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}=119.1$ (к, CF₃, J 320.8 Гц), 69.1 (OCH₂), 50.1 (CH₂N), 49.0 (CHI);

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -74.6$.

Найдено, %: C, 16.80; H, 2.04; N, 2.85; S, 6.44; F, 11.40; I, 50.90. ($C_7H_{10}F_3I_2NO_3S$) Вычислено, %: C, 16.85; H, 2.02; N, 2.81; S, 6.42; F, 11.42; I, 50.86.

Реакция диаллил(диметил) силана с трифламидом в системе t-BuOCl-NaI-MeCN

К раствору 2.00 г (13.4 ммоль) трифторметансульфонамида **18** и 6.03 г (40.2 ммоль) NaI в 30 мл ацетонитрила добавляли 1.88 г (13.4 ммоль) диаллилдиметилсилана **53**, смесь охлаждали до -30°C и по каплям добавляли 4.50 мл (40.2 ммоль) t-ВиОСl. Реакцию проводили в течение 24 ч в атмосфере аргона в темноте. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток

растворяли в 80 мл диэтилового эфира и обрабатывали 80 мл водного $Na_2S_2O_3$. Экстракт сушили над $CaCl_2$, осадок выпавший в эфире отфильтровывали, получая 3,7,9-трис[(трифторметил)сульфонил]-3,7,9-триазабицикло[3.3.1]нонан **31** (0.65 г, 28%), затем растворитель из фильтрата удаляли в вакууме. Остаток (~ 2.57 г) помещали в колонку с силикагелем с крупным размером частиц и элюировали гексаном, смесью гексан-эфир = 1: 1 и чистым эфиром, выделяя N,N',N''-пропан-1,2,3-триилтрис(трифламид) **21** (1.33 г, 61%).

Реакция аллил(метил)дифенилсилана с трифламидом в системе t-BuOCl-NaI-MeCN

К раствору 1.00 г (6.7 ммоль) трифторметансульфонамида 18 и 3.00 г (20.1 NaI 30 ацетонитрила добавляли 1.55 (6.7)ммоль) ΜЛ аллил(метил)дифенилсилана 55, смесь охлаждали до -30°C и по каплям добавляли 2.30 мл (20.1 ммоль) t-BuOCl. Реакцию проводили в течение 24 ч в атмосфере аргона в темноте. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 40 мл диэтилового эфира и обрабатывали 40 мл водного Na₂S₂O₃. Экстракт сушили над CaCl₂, затем растворитель удаляли в вакууме. Остаток (~ 2.10 г) помещали в колонку с силикагелем с крупным размером частиц и элюировали гексаном, где вышла смесь трет-бутокси(метил)дифенилсилана 56 метилдифенилсиланола 57 и в соотношении 1:1 (200 мг), затем смесью гексан-1:1 эфиром, *N*,*N*′,*N*′′-пропан-1,2,3эфир чистым выделяя триилтрис(трифламид) 21 (0.8 г, 74%).

Реакция аллил(хлорметил)диметилсилана с трифламидом в системе t-BuOCl-NaI-MeCN

К раствору $1.00 \, \Gamma$ (6.7 ммоль) трифторметансульфонамида **18** и $3.00 \, \Gamma$ (20.1 ммоль) NaI в 70 мл ацетонитрила добавляли $1.00 \, \Gamma$ (6.7 ммоль) аллил(хлорметил)диметилсилана **58**, смесь охлаждали до -30° С и по каплям

добавляли 2.30 мл (20.1 ммоль) t-ВиОСІ. Реакцию проводили в течение 24 ч в атмосфере аргона в темноте. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 40 мл диэтилового эфира и обрабатывали 40 мл водного $Na_2S_2O_3$. Экстракт сушили над $CaCl_2$, затем растворитель удаляли в вакууме. Остаток (~ 1.75 г) помещали в колонку с силикагелем с крупным размером частиц и элюировали гексаном, смесью гексан-эфир = 1 : 1 и чистым эфиром, выделяя N,N',N''-пропан-1,2,3-триилтрис(трифламид) **21** (0.6 г, 55%).

Реакция аллилэтилового эфира с трифламидом в системе NBS-MeCN

К раствору 1.00 г (6.8 ммоль) трифторметансульфонамида **18** и 0.59 г (6.8 ммоль) аллилэтилового эфира **46** в 60 мл ацетонитрила, смесь охлаждали до 0°С и добавляли 1.10 г (6.7 ммоль) NBS . Реакцию проводили в течение 24 ч в темноте. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 45 мл диэтилового эфира и обрабатывали 80 мл водного $Na_2S_2O_3$. Эфирную фракцию упаривали в вакууме, остаток (~1.49 г) помещали на колонку с силикагелем с крупным размером частиц и элюировали смесью этилацетат:гексан = 1:2 выделяя N-(2-бром-3-этоксипропил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид **59** (0.85 г, 35%), затем смесью этилацетат:хлороформ = 1:1 получая N-(3-этокси-2-((трифторметил)сульфониламидо)пропил)ацетамид **61** (0.6 г, 30%). Аналитически чистые образцы были получены перекристаллизацией из хлороформа.

N-(2-бром-3-этоксипропил)-N'- ((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид (59)

Выход 0.85 г (35%). Масло.

ИК (КВr, v, см⁻¹): 3334, 3129, 2979, 2933, 2879, 2807, 2623, 2184, 2099, 1963, 1889, 1785, 1713, 1561, 1435, 1367, 1325, 1198, 1139, 1047, 937, 876, 843, 776, 746, 660, 602, 544, 478.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): δ = 7.28 (уш.с, 1H, NH), 4.39-4.16 (м, 1H), 4.03-3.91 (м, 1H), 3.89-3.65 (м, 3H), 3.64-3.46 (м, 2H), 2.48 (с, 3H, CH₃C), 1.21 (т, 3H, CH₃CH₂, *J* 7.2 Гц);

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}=168.9$ (C=N), 119.49 (к, CF₃, J 319.2 Гц), 73.4 (OCH₂CH), 67.2 (CH₃CH₂O), 47.49 (CH₂NH), 46.77 (CHBr), 22.08 (CH₃C), 14.98 (CH₃CH₂);

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -79.09$.

HRMS (ESI), m/z: $[M + H]^+$ Найдено: 354.994130. Вычислено для $C_8H_{15}BrF_3N_2O_3S^+$: 354.993885;

N-(3-этокси-2-((трифторметил)сульфониламидо)пропил)ацетамид (61)

Выход 0.6 г (30%). Масло.

ИК (КВr, v, см⁻¹): 3428, 3347, 2878, 1679, 1660, 1572, 1510, 1420, 1376, 1231, 1196, 1149, 914, 844, 746.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): $\delta = 7.42$ (уш. т, 1H, NHTf, J 4.4 Γ ц), 6.19 (уш. д, 1H, NHC(O), J 7.9 Γ ц), 4.19 (м, 1H, CHNHTf,), 3.59-3.35 (м, 4H), 3.51 (к, 2H, CH₃CH₂, J 6.9 Γ ц), 2.03 (c, 3H, CH₃C(O),), 1.20 (т, 3H, CH₃CH₂, J 6.9 Γ ц);

ЯМР 13 С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}=168.9$ (C=O), 119.89 (к, CF₃, J 321.4 Γ ц,), 69.7 (OCH₂CH), 67.1 (CH₃CH₂O), 48.9 (CHNH), 46.7 (CH₂NH), 23.2 (CH₃C(O)), 14.9 (CH₃CH₂);

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -77.23$.

HRMS (ESI), m/z: $[M + H]^+$ Найдено: 293.078370; Вычислено для $C_8H_{15}F_3N_2O_4S^+$: 293.078289.

Реакция аллилфенилового эфира и аллилацетата с трифламидом в системе NBS-MeCN

Реакции NBS (1.1 г, 6.7 ммоль) с трифламидом **18** (1 г, 6.8 ммоль) и аллилфениловым эфиром **47** (0.9 г, 6.8 ммоль) или аллилацетатом **62** (0.7 мл, 6.8

ммоль) в 60 мл ацетонитрила выполняли, как указано выше. Остаток (~ 2.2 или 1.9 г соответственно) очищали на колонке с силикагелем (этилацетат-гексан 2:1), получая N-(2-бром-2-феноксиэтил)-N'-(трифторметилсульфонил)ацетимидамид 60 (2.0 г, 77%) или 2-бром-3-(N'-(трифторметилсульфонил)ацетимидамидо)пропилацетат 63 (1.7 г, 68%).

N-(2-бром-2-феноксиэтил)-N'-(трифторметилсульфонил)ацетимидамид (60)

Выход 2.0 г (77%). Масло.

ИК (КВr, v, см⁻¹): 3334, 3129, 2979, 2933, 2879, 2807, 2623, 2184, 2099, 1963, 1889, 1785, 1713, 1561, 1435, 1367, 1325, 1198, 1139, 1047, 937, 876, 843, 776, 746, 660, 602, 544, 478.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): δ = 7.31 (т, 2H, CH, J 8.0 Гц.), 7.09 (уш. c, 1H, NH), 7.02 (т, 1H, CH, J 8.0 Гц), 6.90 (д, 2H, CH, J 8.0 Гц), 4.51–4.39 (м, 1H), 4.32 (д. д, 1H, J 10.3, 4.3 Гц), 4.21 (д. д, 1H, J 10.3, 6.4 Гц), 4.10–4.00 (м, 2H), 2.52 (c, 3H, CH₃C).

ЯМР 13 С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}=169.2$ (C=N), 157.6, 129.8, 124.2, 119.4 (к, CF₃, J 319.5 Γ ц,), 114.7, 70.2 (O*C*H₂CH), 46.8 (*C*H₂NH), 46.60 (*C*HBr), 22.2 (CH₃C).

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -78.91$;

Найдено, %: С, 35.70; H, 3.54; N, 6.91; S, 7.90; Br, 19.87; F, 14.10. ($C_{12}H_{14}BrF_3N_2O_3S$) Вычислено, % С, 35.75; H, 3.50; N, 6.95; S, 7.95; Br, 19.82; F, 14.14.

2-бром-3-(N'-(трифторметилсульфонил)ацетимидамидо)пропилацетат (63)

Выход 1.7 г (68%). Масло.

ИК (KBr, v, см⁻¹): 3356, 2932, 2884, 2083, 1713, 1649, 1549, 1425, 1377, 1328, 1197, 1149, 1097, 1063, 1030, 928, 879, 824, 665, 824, 665, 606, 555.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): $\delta = 7.68$ (уш. c, 1H, NH), 4.41-4.35 (м, 1H), 4.30-4.20 (м, 2H), 3.95-3.87 (м, 1 H), 3.85-3.77 (м, 1 H), 2.47 (с, 3H, CH₃C), 2.07 (с, 3H, CH₃).

ЯМР 13 С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}$ = 170.8, (C=O), 169.7 (C=N), 119.49 (к, CF₃, J 319.2 Γ ц), 65.0 (OCH₂CH), 45.99 (CH₂NH), 45.91 (CHBr), 21.6 (CH₃C), 20.5 (CH₃);

HRMS (ESI), m/z: $[M + H]^+$ Найдено: 354.994130; Вычислено для $C_8H_{15}BrF_3N_2O_3S^+$: 354.993885.

Реакция *N,N*-диаллилтрифламида с трифламидом в системе NBS-MeCN

Реакцию NBS (1.1 г, 6.7 ммоль) с трифламидом **18** (1 г, 6.8 ммоль) и *N,N*-диаллилтрифламидом **27** (1.55 г, 6.8 ммоль) в 60 мл ацетонитрила проводили, как указано выше. Остаток (~ 2.34 г) элюировали на колонке с силикагелем с гексаном получая *N*-аллил-*N*-(2,3-дибромпропил)трифламид **65** (0.84 г, 32%). Остаток элюировали смесью эфир-гексан 1:1 выделяя *N*-(3-((*N*-аллил-трифторметил)сульфонамидо)-2-бромпропил)-*N*'- ((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид **64** (1.45 г, 43%).

N-аллил-N-(2,3-дибромпропил)трифламид (65)

Выход 0.84 г (32%). Масло.

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_E = -79.09$.

ИК (КВг, v, см⁻¹): 3318, 3086, 3022, 2987, 2936, 2863, 2614, 2519, 1946, 1888, 1743, 1646, 1515, 1427, 1391, 1353, 1276, 1226, 1193, 1134, 1078, 1053, 992, 936, 918, 870, 844, 788, 749, 644, 594, 503.

ЯМР 1 Н (CDCl₃, м.д.): δ = 5.89–5.76 (м, 1H, =CH), 5.47–5.36 (м, 2H, =CH₂), 4.47–4.37 (м, 1H, CHBr), 4.25–4.06 (м, 2H), 4.06–3.94 (м, 2H), 3.89–3.78 (м, 1H), 3.71–3.57 (м, 2 H);

ЯМР 13 С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}$ =119.9 (к, CF₃, J 323.4 Гц,), 130.8 (=CH₂), 122.3 (=CH), 52.6 (CH₂), 52.2 (CH₂), 46.2 (CH₂CH=), 47.6 (CHBr), 33.5 (CH₂Br); ЯМР 19 F (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm F}$ = -75.23.

Найдено, %: C, 21.40; H, 2.65; Br, 41.23; F, 15.65; N, 3.40; S, 8.44. (C₇H₁₀Br₂F₃NO₂S) Вычислено, %: C, 21.61; H, 2.59; Br, 41.08; F, 14.65; N, 3.60; S, 8.24.

N-(3-((N-аллил-трифторметил)сульфонамидо)-2-бромпропил)-N'- ((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид (64)

Выход 1.45 г (43%). Масло.

ИК (КВr, v, cм⁻¹): 3337, 3133, 3093, 2992, 2939, 2323, 2189, 1950, 1888, 1723, 1640, 1582, 1552, 1434, 1389, 1328, 1220, 1195, 1138, 1049, 995, 936, 871, 782, 745, 658, 594, 501, 478.

ЯМР 1 H (CDCl₃, м.д.): δ = 6.53 (уш. c, 1H, NH), 5.87–5.74 (м, 1H, =CH,), 5.49–5.39 (м, 2H, =CH₂,), 4.44–4.33 (м, 1H, CHBr), 4.20–4.05 (м, 3H), 3.86–3.50 (м, 3H), 2.54 (c, 3H, CH₃C);

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}$ = 170.1 (C=N), 119.8 (к, CF₃, *J* 322.7 Гц), 119.4 (к, CF₃, *J* 319.6 Гц), 130.3 (=CH₂), 122.6 (=CH), 52.0 (CH₂N), 51.1 (CH₂NH), 46.2 (*CH*₂CH=), 45.6 (CHBr), 21.7 (CH₃C);

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -79.01, -75.16$.

HRMS (ESI), m/z: $[M + H]^+$ Найдено: 497.960910. Вычислено для $C_{10}H_{15}BrF_6N_3O_4S_2^+$: 497.959155.

Реакция диаллилового эфира с трифламидом в системе NIS-MeCN

Реакцию NIS (1.5 г, 6.7 ммоль) с трифламидом **18** (1 г, 6.8 ммоль) и диаллиловым эфиром **50** (0.66 г, 6.8 ммоль) в 60 мл ацетонитрила проводили и обрабатывали, как указано выше с NBS. Остаток (~ 2 г) элюируют на колонке с силикагелем смесью этилацетат-гексан 1:1, получая N-[3-(аллилокси)-2-йодопропил]-N'-(трифторметилсульфонил)ацетимидамид **66** (0.49 г, 64%).

N-[3-(аллилокси)-2-йодопропил]-N'- (трифторметилсульфонил)ацетимидамид (66)

Выход 0.49 г (64%). Масло.

ИК (КВr, v, см⁻¹): 3618, 3529, 3332, 3128, 3086, 3006, 2983, 2926, 2862, 2180, 2088, 1963, 1877, 1773, 1723, 1648, 1584, 1561, 1432, 1357, 1325, 1210, 1193, 1137, 1112, 1049, 999, 933, 878, 819, 776, 746, 659, 601, 478.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): δ = 6.98 (уш. c, 1H, NH), 5.97–5.84 (м, 1H, =CH), 5.36–5.24 (м, 2H, =CH₂), 4.37–4.29 (м, 1H, CHI), 4.10–4.01 (м, 2H), 3.91–3.70 (м, 4 H), 2.48 (c, 3H, CH₃C);

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}$ = 168.5 (C=N), 133.6 (=CH₂), 118.3 (=CH), 119.5 (к, CF₃, *J* 319.7 Гц), 74.9 (CH₂O), 72.2 (CH₂CHI), 49.2 (CH₂NH), 24.0 (CHI), 22.2 (CH₃C);

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -78.9$.

HRMS (ESI), m/z: $[M + H]^+$ Найдено: 414.980280. Вычислено для $C_9H_{15}F_3IN_2O_3S^+$: 414.980026.

Реакция диаллилформаля с трифламидом в системе NBS-MeCN

К раствору 1.00 г (6.8 ммоль) трифторметансульфонамида **18** и 0.86 г (6.7 ммоль) диаллилформаля **67** в 30 мл CH₃CN, смесь охлаждали до 0°C и добавляли 1.10 г (6.7 ммоль) NBS. Реакцию проводили в течение 24 ч в темноте. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворяли в 45 мл диэтилового эфира и обрабатывали 40 мл водного $Na_2S_2O_3$. Эфирную фракцию упаривали в вакууме, остаток (~2.02 г) помещали на колонку с силикагелем с крупным размером частиц и элюировали смесью хлороформ:эфир = 1:2 выделяя N-(2-бром-3-гидроксипропил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид **68** (1.80 г, 82%).

N-(2-бром-3-гидроксипропил)-N'-

((трифторметил)сульфонил)ацетимидамид (68)

Выход 1.80 г (82%). Масло.

ИК (плёнка, v, см⁻¹): 3127, 2927, 1711, 1654, 1585, 1555, 1430, 1374, 1323, 1217, 1194, 1140, 1045, 955, 774, 746, 663.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): $\delta = 7.28$ (уш. т, 1H, NH, J = 4.7 Гц), 4.30–4.22 (м, 1H, CH), 3.93–3.82 (м, 4H, CH₂), 2.97 (уш.с., 1H, OH), 2.51 (с, 3H, CH₃C).

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C} = 170.0$ (C=N), 119.5 (к, CF₃, J 319.8 Γ ц), 64.7 (CH₂OH), 50.8 (CHBr), 46.1 (CH₂NH), 21.9 (CH₃C).

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -78.95$.

Найдено, %: C, 22.10; H, 3.11; Br, 24.55; N, 8.62; S, 9.85. ($C_6H_{10}BrF_3N_2O_3S$) Вычислено, %: C, 22.03; H, 3.08; Br, 24.43; N, 8.56; S, 9.80.

3.4. Внутримолекулярная циклизация амидинов в имидазолины Реакция N-(2-бром-3-этоксипропил)-N'- (трифторметилсульфонил)ацетамидина с K_2CO_3 в MeCN

К раствору 0.25 (0.70)N-(2-бром-3-этоксипропил)-N'ммоль) (трифторметилсульфонил)ацетамидина 59 в 5 мл ацетонитрила добавляют 0.19 г (1.41 ммоль) К₂СО₃, полученную смесь перемешивают в течение 4 ч при комнатной температуре. После завершения образовавшийся осадок отфильтровывали, растворитель удаляли на роторном испарителе. Остаток получая вакууме, 5-(этоксиметил)-2-метил-1сушили (трифторметилсульфонил)-4,5-дигидро-1H-имидазол **69** (0.24 г, 96%).

5-(этоксиметил)-2-метил-1-(трифторметилсульфонил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол (69)

Выход 0.24 г (96%). Масло.

ИК (КВг, v, см⁻¹): 3116, 2938, 1742, 1673, 1561, 1434, 1385, 1327, 1217, 1044, 958, 848, 773, 744, 650, 600, 527.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): $\delta = 4.47$ -4.32 (м, 1H, CH), 4.01-3.82 (м, 2H), 3.59-3.35 (м, 4 H), 2.25 (с, 3H, CH₃C), 1.18 (т, 3 H, CH₃CH₂, J 7.6 Γ ц).

ЯМР 13 С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}=153.4$ (C=N), 119.6 (к, CF3, J 319.6 Гц), 71.2 (OCH₂CH), 67.1 (CH₃CH₂O), 60.7 (CH), 57.1 (CH₂N), 16.5 (CH₃C), 14.9 (CH₃CH₂). ЯМР 19 F (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm F}=-74.98$.

HRMS (ESI), m/z: $[M + H]^+$ Найдено: 275.0675. Вычислено для $C_{12}H_{14}F_3N_2O_3S^+$: 275.0677.

3.29 Реакция N-(2-бром-3-феноксипропил)-N'- (трифторметилсульфонил)ацетамидина с K_2CO_3 в MeCN

ммоль) N-(2-бром-3-феноксипропил)-N'-К раствору 0.31 г (0.77 (трифторметилсульфонил)ацетамидина 60 в 5 мл ацетонитрила добавляют 0.21 г (1.50 ммоль) К₂СО₃, полученную смесь перемешивают в течение 4 ч при комнатной температуре. После завершения образовавшийся осадок отфильтровывали, растворитель удаляли на роторном испарителе. Остаток 2-метил-5-(феноксиметил)-1сушили В вакууме, получая (трифторметилсульфонил)-4,5-дигидро-1H-имидазол **70** (0.29 г, 93%).

2-метил-5-(феноксиметил)-1-(трифторметилсульфонил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол (70)

Выход 0.29 г (93%). Масло.

ИК (KBr, v, см⁻¹): 3068, 2936, 2878, 1670, 1594, 1557, 1495, 1400, 1208, 1158, 1089, 1054, 954, 888, 826, 757, 604, 511.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): $\delta = 7.28$ (т, 2H, CH, J 8.0 Γ ц), 7.98 (т, 1H, CH, J 8.0 Γ ц), 6.80 (д, 2H, CH, J 8.0 Γ ц), 4.10-4.00 (м, 3H, CH, CH₂), 2.27 (c, 3H, CH₃C=N).

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}$ = 169.3 (C=N), 153.3, 129.5, 121.5, 119.8 (q, *J* 319.8 Гц, CF₃), 114.4, 68.4 (OCH₂), 60.1 (*C*H₂N), 56.7 (*C*HN), 16.2 (*C*H₃-C=N).

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -79.18$.

HRMS (ESI), m/z: $[M + H]^+$ Найдено: 323.0677. Вычислено для $C_{12}H_{14}F_3N_2O_3S^+$: 323.0677;

3.30 Реакция 2-бром-3-(N'-(трифторметилсульфонил)ацетамидино) пропилацетата с K_2CO_3 в MeCN

К раствору 0.30 г (0.81 ммоль) 2-бром-3-(N'-(трифторметилсульфонил)ацетамидино)пропилацетата **63** в 5 мл ацетонитрила добавляют 0.22 г (1.60 ммоль) K_2CO_3 , полученную смесь перемешивают в течение 4 ч при комнатной температуре. После завершения образовавшийся осадок отфильтровывали, растворитель удаляли на роторном испарителе. Остаток сушили в вакууме, получая (2-метил-1-(трифторметилсульфонил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-5-ил)метилацетат **71** (0.27 г, 90%).

(2-метил-1-(трифторметилсульфонил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-5-ил)метилацетат (71)

Выход 0.27 г (90%). Масло.

ИК (KBr, v, см⁻¹): 3116, 2938, 1742, 1673, 1561, 1434, 1385, 1327, 1217, 1044, 958, 848, 773, 744, 650, 600, 527.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): $\delta = 4.39-4.28$ (м, 1H), 4.27-4.19 (м, 1H), 4.17-4.05 (м, 1H), 3.95-3.85 (м, 1H), 3.80-3.65 (м, 1H), 2.06 (с, 3H, CH₃C), 1.97 (с, 3H, CH₃).

ЯМР 13 С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}=168.3$ (C=N), 153.6 (C=O), 119.24 (к, CF₃, J 319.9 Гц), 64.9 (OCH₂CH), 46.1 (CHN), 45.9 (CH₂NH), 21.5 (CH₃C), 20.9 (CH₃);

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -79.2$.

HRMS (ESI), m/z: $[M + H]^+$ Найдено: 289.0427. Вычислено для $C_8H_{12}F_3N_2O_4S^+$: 289.0470.

3.31 Реакция N-(3-((N-аллил-трифторметил)сульфонамидо)-2-бромпропил)-N'-((трифторметил)сульфонил)ацетимидамида с K_2CO_3 в MeCN

К 0.27 *N*-(3-((*N*-аллилраствору (0.54)ммоль) трифторметил) сульфонамидо) - 2-бромпропил) - N' -((трифторметил)сульфонил)ацетимидамида 64 в 5 мл ацетонитрила добавляют 0.15 г (1.08 ммоль) К₂СО₃, полученную смесь перемешивают в течение 4 ч при После завершения комнатной температуре. образовавшийся осадок отфильтровывали, растворитель удаляли на роторном испарителе. Остаток вакууме, получая N-аллилтрифтор-N-((2-метил-1-В сушили (трифторметилсульфонил)-4,5-дигидро-1<math>H-имидазол-5ил)метил)метансульфонамид 72 (0.25 г, 93%).

N-аллилтрифтор-N-((2-метил-1-(трифторметилсульфонил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-5-ил)метил)метансульфонамид (72)

Выход 0.25 г (93%). Масло.

ИК (KBr, v, cм⁻¹): 3089, 2940, 1671, 1561, 1394, 1334, 1196, 1146, 1097, 1050, 1005, 939, 773, 622, 591, 506.

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): $\delta = 5.87-5.71$ (м, 1H, =CH), 5.43–5.37 (м, 2H, =CH₂), 4.52–4.49 (м, 1H, CH), 4.11–3.26 (м, 6H), 2.27 (с, 3H, CH₃C).

ЯМР ¹³С (CDCl₃, м.д.): $\delta_{\rm C}$ = 169.7 (C=N), 119.2 (к, CF₃, *J* 321.4 Гц), 119.6 (к, CF₃, *J* 319.0 Гц), 130.8 (=CH₂), 122.4 (=CH), 52.5 (CH₂N), 51.9 (CH₂NH), 51.0 (*CH*₂CH=), 46.2 (CH), 21.8 (CH₃C);

ЯМР ¹⁹F (CDCl₃, м.д.): $\delta_F = -79.0, -74.9$.

HRMS (ESI), m/z: $[M + H]^+$ Найдено: 418.0319. Вычислено для $C_{10}H_{14}F_6N_3O_4S_2^+$: 418.0330.

ВЫВОДЫ

- 1. Проведено систематическое исследование реакций трифламидов, аренсульфонамидов и трифторацетамида с алкенами и диенами, в том числе функциональнозамещенными, в различных окислительных системах. Показано, что направление реакции и состав продуктов существенно зависят от природы амидирующего реагента, субстрата и окислительной системы.
- 2. *N*-Фенилтрифламид не дает продуктов амидирования алкенов в системе (*t*-BuOCl + NaI), а превращается в продукты электрофильного ароматического замещения иодсульфонамидирования алкенов образующимися иодфенилтрифламидами, а также продукты оксигалогенирования и галогенирования двойной связи.
- 3. N.N'-Бис(трифторметилсульфониламидо)метан в реакции со стиролом в указанных условиях гидролизуется и окисляется до N,N'- бис(трифлил)замещенной мочевины и трифламида, который реагирует со стиролом по изученной ранее схеме.
- 4. Исследованы реакции N-аллилтрифламида и N,N-диаллилтрифламида с трифламидом, аренсульфонамидами и трифторацетамидом в системе (*t*-BuOCl + NaI). Показано, что:
 - а. *N*-Аллилтрифламид реагирует с трифламидом, количественно образуя пропан-1,2,3-триилтрис(трифламид), тогда как аренсульфонамиды и трифторацетамид реагируют исключительно как переносчики хлора, давая *транс*-2,5-бис(хлорметил)-1,4-бис(трифлил)пиперазин с выходами от умеренных до высоких.
 - б. *N*,*N*-Диаллилтрифламид с трифламидом дает продукты моно- и бис(иодтрифламидирования), 3,7-дииод-1,5-бис(трифлил)-1,5-диазокан и 3,7,9-трис(трифлил)-3,7,9-триазабицикло[3.3.1]нонан в соотношении, зависящем от соотношения реагентов. Аренсульфонамиды и трифторацетамид дают продукты иодамидирования и/или иодхлорирования с умеренными выходами лишь по одной двойной связи.

- 5. Аллиловые эфиры в системе (*t*-BuOCl + NaI) с трифламидом дают продукты бис-трифламидирования с высоким выходом. В присутствии NBS или NIS в MeCN, аллиловые эфиры дают продукты внедрения растворителя амидины. Диаллиловый эфир в системе (*t*-BuOCl + NaI) образует с трифламидом 3-иодометил-4-трифлил-5-(трифламидометил)морфолин и 3,7-дииодо-5-(трифлил)-1,5-оксазокан, а в присутствии NIS продукт иодотрифламидирования типа Риттера только по одной связи субстрата.
- 6. Диаллил(диметил)силан в реакции с трифламидом в системе (t-BuOCl + NaI) претерпевает десилилирование с образованием циклического силоксана D_4 и известных продуктов окислительного трифламидирования моно- и диаллилтрифламида. В случае реакции аллил(метил)(дифенил)силана с трифламидом в той же системе были выделены, кроме выше указанных продуктов трифламидирования, продукты гидролиза и алкоголиза исходного субстрата.
- 7. Методами РСА и ИК спектроскопии, а также квантово-химических расчетов установлено, что в N,N'-(3-алкоксипропан-1,2-диил)-бис(трифламидах) и N-(5-иодометил)-4-[(трифлил)морфолин-3-илметил]трифламиде в зависимости от их фазовых состояний происходит конкурентное образование H-связанных ассоциатов различного типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Singh, G.S. Synthesis and reactivity of C-Hetroatom-substituted aziridines / G. S. Singh, M. D'Hooghe, N. De Kimpe // Chem. Rev. 2007. № 107 P. 2080 2135.
- 2. Ohno, H. Synthesis and applications of vinylaziridines and ethynylaziridines / H. Ohno // Chem. Rev. -2014. N $_{2}$ 114 P. 7784 7814.
- 3. Cardoso, A.L. Aziridines in formal [3+2] cycloadditions: Synthesis of five-membered heterocycles / A. L. Cardoso, T. M. V. D. Pinho e Melo // Eur. J. Org. Chem. 2012. P. 6479 6501.
- Shainyan, B.A. Trifluoromethanesulfonamides and related compounds / B.
 A. Shainyan, L. L. Tolstikova // Chem. Rev. 2013. № 113 P. 699 733.
- Lachina, M. The synthetic challenge of diazonamide A, a macrocyclic indole bis-oxazole marine natural product / M. Lachia, C. J. Moody // Nat. Prod. Rep. 2008. № 25 P. 227 253.
- 6. Skepper, C. K. Total synthesis of Enigmazole A from Cinachyrella enigmatica. Bidirectional bond constructions with an ambident 2,4-disubstituted oxazole synton / C. K. Skepper, T. Quach, T. F. Molinski // J. Am. Chem. Soc. − 2010. − №132 − P. 10286 − 10292.
- Huang, L. Late transition metal-catalyzed hydroamination and hydroamidation / L. Huang, M. Arndt, K. Gooßen, H. Heydt, L. J. Gooßen // Chem. Rev. – 2015. – № 115 – P. 2596-2697.
- 8. Huang, D. Enantioselective bromoaminocyclization of allyl N-tosylcarbamates catalyzed by a chiral phosphine-Sc(OTf)₃ complex / D. Huang, X. Liu, L. Li, Y. Cai, W. Liu, Y. Shi // J. Am. Chem. Soc. − 2013. − № 135 − P. 8101-8104.
- 9. Minakata, S. Novel aziridination of oflefins: direct synthesis from sulfonamides using t-BuOI / S. Minakata, Y. Morino, Y. Oderaotoshi, M. Komatsu // Chem. Comm. 2006. P. 3337 3339.

- 10. Kiyokawa, K. Metal-free aziridation of styrene derivatives with iminoiodinane catalyzed by a combination ofiodine and ammonium iodide / K. Kiyokawa, T. Kosaka, S. Minakata // Org. Lett. − 2013. − № 15. − P. 4858-4861.
- 11. Yoshimura, A. o-Alkoxyphenyliminoiodanes: highly efficient reagents for the catalytic aziridination of alkens and the metal-free amination of organic substrates / A. Yoshimura, V. N. Nemykin, V. V. Zhdankin // Chem. Eur. J. − 2011. − № 17. − P. 10538 − 10541.
- Kobayashi, Y. Photoactivated N-acyliminoiodinanes applied to amination: an ortho-methoxymetyl group stabilizes reactive precursors / Y. Kobayashi, S. Masakado, Y. Takemoto // Angew. Chem. Int. Ed. – 2018. – V. 57. – P. 693 – 697.
- 13. Conry, R.R. Copper complexes with N-alkylated NS2-macrocyclic ligands: synthesis, characterization and capabilities as aziridination precatalysts / R. R. Conry, A. A. Tipton, W. S. Striejewske, E. Erkizia, M. A. Malwitz, A. Caffaratti, J. A. Natkin // Organometallics. 2004. V. 23. P. 5210 5218.
- 14. Gopalan, G. Metal-free trans-aziridination of zerumbone: synthesis and biological evalution of aziridine derivatives of zerumbone / G. Gopalan, B. P. Dhanya, J. Saranya, T. R. Reshmitha, T. V. Baiju, M. T. Meenu, M. S. Nair, P. Nisha, K. V. Radhakrishnan // Eur. J. Org. Chem. 2017. P. 3072 3077.
- 15. Talluri, S.K. NBS-catalyzed hydroamination and hydroalkoxylation of activated styrenes / S. K. Talluri, A. Sudalai // Org. Lett. 2005. V. 7. P. 855 857.
- 16. Thakur, V.V. Transition metal-catalyzed regio- and stereoselective aminobromination of olefins with TsNH₂ and NBS as nitrogen and bromine sources / V. V. Thakur, S. K. Talluri, A. Sudalai // Org. Lett. 2003. V. 5. P. 861 864.
- 17. Wang, Z. FeCl₂-catalyzed aminobromination of alkenes using amides of sulfonamides and NBS as the nitrogen and bromine sources / Z. Wang, Y. Zhang, H. Fu, Y. Jiang, Y. Zhao // J. Synlett. 2008. P. 2667 2670.

- 18. Wu, X.L. Aminobromination of olefins with TsNH2 and NBS as the nitrogen and bromine sources mediated by hypervalent iodine in a ball mill / X.-L. Wu, J.-J. Xia, G.-W. Wang // Org. Biomol. Chem. 2008. № 6. P. 548 553.
- 19. Wu, X.L. Hypervalent iodine-mediated aminobromination of olefins in water / X.-L. Wu, G.-W. Wang // Tetrahedron. 2009. V. 65, № 43. P. 8802 8807.
- 20. Wu, X L. Aminoclorination in water: first Bronsted acid-promoted synthesis of vicinal chloramines / X.-L. Wu, G.-W. Wang // J. Org. Chem. 2007. P. 88 99.
- 21. Caine, D. Diastereocontrolled synthesis of trans- and cis- meso-cyclopentene aziridibes / D. Caine, P. O'Brien, C. M. Rosser //Org. Lett. 2002. № 4. P. 1923 1926.
- 22. Jeong, J.U. Bromine-catalyzed aziridination of olefins. A rare example of atom-transfer redox catalysts by a main group element / J. U. Jeong, B. Tao, I. Sagasser, H. Henniges, K. B. Sharpless // J. Am. Chem. Soc. − 1998. − V. 120, № 27. − P. 6844 − 6845.
- 23. Gontcharov, A.V. tert-Butylsulfonamide. A new nitrogen source for catalytic aminohydroxylation and aziridination of olefins / A. V. Gontcharov, H. Liu, K. B. Sharpless // Org. Lett. 1999. V. 1. P. 783 786.
- 24. Evans, D.A. Development of the copper-catalyzed olefin aziridination reaction / D. A. Evans, M. T. Bilodeau, M. M. Faul // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116, № 7. P. 2742 2753.
- 25. Kano, D. Novel organic-solvent-free aziridination of olefins: chloramine-T-I₂ system under phase-transfer catalysis conditions / D. Kano, S. Minakata, M. Komatsu // J. Chem. Soc., Perk. Trans. − 2001. − № 1. − P. 3186 − 3188.
- 26. Minakata, S. Iodoamidation of olefins with chloramine salts and iodine in aqueous media / S. Minakata, J. Hayakawa // Chem. Commun. − 2011. − V. 47, № 6. − P. 1905 − 1907.

- 27. Gao, G.Y. Cobalt-catalyzed efficient aziridination of alkens / G.-Y. Gao, J. D. Harden, X. P. Zhang // Org. Lett. 2005. V. 7. P. 3191 3193.
- 28. Olson, D.E. Vicinal diamination of alkens under Rh-catalysis / D. E. Olson, J. Y. Su, D. A. Roberts, J. Du Bois // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136, № 39. P. 13506 13509.
- 29. Zhou, L. N-bromosuccinimide intiated one-pot synthesis of imidazoline / L. Zhou, J. Zhou, C. K. Tan, J. Chen, Y.-Y. Yeung // Org. Lett. 2011. V. 13. P. 2448 2451.
- 30. Wei, H.X. Electrophilic diamination of alkenes by using FeCl₃-PPh₃ complex as th catalyst / H.-X. Wei, S. H. Kim, G. Li // J. Org. Chem. 2002. V. 67, № 14. P. 4777 4781.
- 31. Saikia, I. A facile noncatalytic pathway for the nitrene transfer process: expeditious access to aziridines / I. Saikia, B. Kashyap, P. Phukan // Chem. Commun. 2011. V. 47, № 10. P. 2967 2969.
- 32. Yamasaki, A. Reaction of N-haloamide. XXVII. Reaction of N,N-dihaloamides with diens / A. Yamasaki, H. Terauchi, S. Takemura // CHEM. & PHARM. BULL. − 1976. − V. 24, № 11. − P. 2841 − 2849.
- 33. Joshi, S. One pot aziridination of 2,3-trans stilbene with chloramines-T derivatives in the presence of catalyst phenyltrimethyl ammonium tribromide / S. Joshi // J. Nepal. Chem. Soc. 2012. V. 29. P. 121 125.
- 34. Wu, X.L. Aminohalogenation of electron-deficent olefins promoted by hypervalent iodine compounds / X.-L. Wu, G.-W. Wang // Eur. J. Org. Chem. 2008. P. 6239 6246.
- 35. Cai, Y. Development of the copper-catalyzed olefin aziridination reaction / Y. Cai, X. Liu, J. Li, W. Chen, W. Wang, L. Lin, X. Feng // Chem. Eur. J. − 2011. V. 17, № 52. P. 14916 14921.
- 36. Murali, A. A one-pot β -chloro-N'-tosylamidination of olefins with chloramines-T / A. Murali, S. K. Sen, S. Baskaran // Synthesis. -2011.-V.11.-P.1771-1776.

- 37. Minakata, S. Unprecedented CO₂-promoted aminochlorination of olefins with Chloramine-T / S. Minakata, Y. Yoneda, Y. Oderaotoshi, M. Komatsu // Org. Lett. 2006. V. 8, № 5. P. 967 969.
- 38. Booker-Milburn, K.I. Ritter-type reactions of N-chlorosaccharin: A method for the electrophilic diamination of alkenes / K. I. Booker-Milburn, D. J. Guly, B. Cox, P. A. Procopiou // Org. Lett. − 2003. − V. 5, № 18. − P. 3313 − 3315.
- 39. Ali, S.I. Pyridinium hydrobromide perbromide: A versatile catalyst for aziridination of olefins using chloramine-T / S. I. Ali, M. D. Nikalje, A. Sudalai // Org. Lett. − 1999. − V. 1, № 5. − P. 705 − 707.
- 40. Llaveria, J. Chemo-, regio-, and stereoselective silver-catalyzed aziridination of dienes: Scope, mechanistic studies, and ring-opening reactions / J. Llaveria, Á. Beltrán, W. M. C. Sameera, A. Locati, M. M. Díaz-Requejo, M. I. Matheu, S. Castillón, F. Maseras, P. J. Pérez // J. Am. Chem. Soc. − 2014. − V. 136, № 14. − P. 5342 − 5350.
- 41. Ma, L. Assymetric aziridination of 1,3-dienes catalyzed by bisoxazoline-copper complexes / L. Ma, D.-M. Du, J. Xu // Chirality. − 2006. − V. 18, № 8. − P. 575 − 580.
- 42. Qin, H. Bismuth-catalyzed intermolecular hydroamination of 1,3-diens with carbamates, sulfonamides, and carboxamides / H. Qin, N. Yamagiwa, S. Matsunaga, M. Shibasaki // J. Am. Chem. Soc. − 2006. − V. 128, № 5. − P. 1611 − 1614.
- 43. Tsuritani, T. Et₃B-indued radical addition of N,N-dichlorosulfonamide to alkens and pyrrolidine formation via radical annulation / T. Tsuritani, H. Shinokubo, K. Oshima // J. Org. Chem. 2003. V. 68, № 8. P. 3246 3250.
- 44. Li, G. Recent development of region- and stereoselective aminohalogenation reaction of alkens / G. Li, S. R. S. S. Kotti, C. Timmons // Eur. J. Org. Chem. 2007. P. 2745 2758.
- 45. 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 /

- M. Y. Moskalik, V. V. Astakhova, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // ChemistrySelect. 2017. V. 2, № 17. P. 4662 4666.
- 46. Moskalik, M.Y. Assembling of 3,6-diaxabicyclo[3.1.0]hexane framework in oxidative triflamidation of substituted buta-1,3-diens / M. Y. Moskalik, V. V. Astakhova, U. Schilde, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // Tetrahedron. 2014. V. 70, № 45. P. 8636 8641.
- 47. Banerjee, D. A general catalytic hydroamination of 1,3-diens: atomefficient synthesis of N-allyl heterocycles, amides, and sulfonamides / D. Banerjee, K. Junge, M. Beller // Angew. Chem. Int. Ed. − 2014. − V. 53, № 6. − P. 1630 − 1635.
- 48. Gimlet, J. Formal total synthesis of (-)- and (+)-balanol: two complementary enantiodivergent routes from vinyloxiranes and vinylaziridines / J. Gilmet, B. Sullivan, T. Hudlicky // Tetrahedron. − 2009. − V. 65, № 1. − P. 212 − 220.
- 49. Hudlicky, T. Cyclotrimerization approach to unnatural structural modifications of pancratistatin and other amarylidaceae constituents synthesis and biological evolution / T. Hudlicky, M. Moser, S. C. Banfield, U. Rinner, J.-C. Chapuis, G. R. Pettit // Can. J. Chem. 2006. V. 84, № 10. P. 1313 1317.
- 50. Paul, B.J. Synthesis, structure, and biological evaluation of novel N- and O-linked diinositols / B. J. Paul, J. Willis, T. A. Martinot, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, T. Hudlicky // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124, № 35. P. 10416 10426.
- 51. Hudlicky, T. Toluene dioxygenase-mediated cis-dihydroxylation of aromatics in enantioselective synthesis. Assymetric total synthesis of pancratistatin and 7-deoxypancratistatin, promising antitumor agents / T. Hudlicky, X. Tian, K. Königsberger, R. Maurya, J. Rouden, B. Fan // J. Am. Chem. Soc. − 1996. − V. 118, № 44. − P. 10752 − 10765.
- 52. Knight, J.G. Synthesis of N-p-toluenesulphonyl-2-alkenyl aziridines by regioselective aziridination of 1,3-dienes / J. G. Knight, M. P. Muldowney // J. Synlett. 1995. V. 9. P. 949 951.

- 53. Wu, Q. An efficient, overall [4+1] cycloaddition of 1,3-diens and nitrene precursors / Q. Wu, J. Hu, X. Ren, J. Zhou // Chem. Eur. J. − 2011. − V. 17, № 41. − P. 11553 − 11558.
- 54. Morino, Y. Electrophilic cyclization of N-alkenylamides using a chloramine-T/I₂ system / Y. Morino, I. Hidaka, Y. Oderaotoshi, M. Komatsu, S. Minakata // Tetrahedron. 2006. V. 62, № 52. P. 12247 12251.
- 55. Blakey, S. Intramolecular olefin diamination for stereoselective synthesis of 3-aminopiperidines / S. Blakey, A. Kong // Synthesis. 2012. V. 44. P. 1190 1198.
- 56. Liu, G.Q. Development of the copper-catalyzed olefin aziridination reaction / G.-Q. Liu, Z.-Y. Ding, L. Zhang, T.-T. Li, L. Li, L. Duan, Y.-M. Li // Adv. Synth. Catal. 2014. V. 356. P. 2303 2310.
- 57. Tsuritani, T. Radical [3+2] annulations of N-allyl-N-chlorotosylamide with alkenes via atom-transfer process / T. Tsuritani, H. Shinokubo, K. Oshima // Org. Lett. − 2011. − V. 3, № 17. − P. 2709 − 2711.
- 58. Moriyama, K. Oxidative intramolecular bromoamination of N-Alkenyl sulfonamides via umpolung of alkali metal bromides / K. Moriyama, Y. Izumisawa, H. Togo // J. Org. Chem. 2011. V. 76, № 17. P. 7249 7255.
- 59. Lu, Y. Enantioselective halo-oxy- and halo-induced by chiral amidophosphate catalysts and halo-Lewis acids / Y. Lu, H. Nakatsuji, Y. Okumura, L. Yao, K. Ishihara // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140, № 19. P. 6039 6043.
- 60. Zhou, L. Enantioselective bromoaminocyclization using aminothiocarbamate catalysts / L. Zhou, J. Chen, C. K. Tan, Y.-Y. Yeung // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133, № 24. P. 9164 9167.
- 61. Huang, D. Enantioselective bromocyclization of olefins catalyzed by chiral phosphoric acid / D. Huang, H. Wang, F. Xue, H. Guan, L. Li, X. Peng, Y. Shi // Org. Lett. 2011. V. 13, № 24. P. 6350 6353.

- 62. Fuller, P.H. Copper catalyzed enantioselective intramolecular aminooxygenation of alkens / P. H. Fuller, J.-W. Kim, S. R. Chemler // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130, № 52. P. 17638 17639.
- 63. Luo, J. Chiral selenide-catalyzed enantioselective construction of saturated trifluoromethylthiolated azaheterocycles / J. Luo, Y. Liu, X. Zhao // Org. Lett. 2017. V. 19, № 13. P. 3434 3437.
- 64. Fan, R. PhI(OAc)₂ induced intramolecular oxidative bromocyclization og homoallylic sulfonamides with KBr as the bromine source / R. Fan, F. Wen, L. Qin, D. Pu, B. Wang, // Tetrahedron. Lett. − 2007. − V. 48, № 42. − P. 7444 − 7447.
- 65. Liu, G.Q. Regioselective (diacetoxyiodo)benzene-promoted halocyclization of unfunctionalized olefins / G.-Q. Liu, Y.-M. Li // J. Org. Chem. − 2014. − V. 79, № 21. − P. 10094 − 10109.
- 66. Kim, H.J. Intramolecular oxidative diamination and aminohydroxylation of olefuns under metal-free conditions/ H. J. Kim, S. H. Cho, S. Chang // Org. Lett. 2012. V. 14, № 6. P. 1424 1427.
- 67. Shi, M. Gold(I)-catalyzed domino ring-opening ring-closing hydroamination of methylenecyclopropanes (MCPs) with sulfonamides: facile preparation of pyrrolidine derivatives / M. Shi, L.-P. Liu, J. Tang // Org. Lett. − 2006. V. 8, № 18. P. 4043 4046.
- 68. Chávez, P. Metal-free diamination of alkens employing bromide catalysts / P. Chávez, J. Kirsch, C. H. Hövelmann, J. Streuff, M. Martínez-Belmonte, E. C. Escudero-Adán, E. Martin, K. Muñiz // Chem. Sci. − 2012. − V. 3, № 7. − P. 2375 − 2382.
- 69. Zabawa, T.P. Copper(II) acetate promoted intramolecular deamination of unactivated olefins / T. P. Zabawa, D. Kasi, S. R. Chemler // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127, № 32. P. 11250 11251.
- 70. Liang, J.L. Intramolecular C-N bond formation reactions catalyzed by ruthenium porphyrins: amidation of sulfamate esters and aziridination of

- unsaturated sulfonamides / J.-L. Liang, S.-X. Yuan, J.-S. Huang, C.-M Che // J. Org. Chem. -2004. -V. 69, No 11. -P. 3610 3619.
- 71. Dauban, P. Synthesis of cyclic sulfonamides via intramolecular coppercatalyzed reaction of unsaturated iminoiodinanes / P. Dauban, R. H. Dodd // Org. Lett. − 2000. − V. 2, № 15. − P. 2327 − 2753.
- 72. Prestat, G. Synthesis of six- and seven-membered chloromethyl-substitutedheterocycles via palladium-catalyzed amino- and oxychrination / G. Prestat, F. Berhal, A.-D. Manick // Synthesis. 2016. V. 48, № 21. P. 3719 3729.
- 73. Johns, A.M. Primary tert- and sec-allylamines via palladium-catalyzed hydroamination and allylic substitution with hydrazine and hydroxylamine derivatives / A. M. Johns, Z. Liu, J. F. Hartwig // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46, № 38. P. 7259 7261.
- 74. Löber, O. Palladium-catalyzed hydroamination of 1,3-diened: a colorimetric assay and enantioselective additions / O. Löber, M. Kawatsura, J. F. Hartwig // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123, № 8. P. 4366 4367.
- 75. Pawlas, J. A general nickel-catalyzed hydroamination of 1,3-dienes by alkylamines: catalyst selection, scope and mechanism / J. Pawlas, Y. Nakao, M. Kawatsura, J. F. Hartwig // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124, № 14. P. 3669 3679.
- 76. Yeh, M.C.P. Stereoselective synthesis of hexahydroindoles and octahydrocyclohepta[b]pyrroles via gold(I)-catalyzed intramolecular 1,4-hydroamination of 1,3-dienes / M.-C. P. Yeh, H.-F. Pai, Z.-J. Lin, B.-R. Lee // Tetrahedron. 2009. V. 65, № 25. P. 4789 4794.
- 77. Liwosz, T.W. Copper-catalyzed enantioselective intramolecular alkene amination/intermolecular Heck-type coupling cascade / T. W. Liwosz, S. R. Chemler // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134, № 4. P. 2020 2023.
- 78. Zeng, W. Copper(II)-catalyzed enantioselective intramolecular carboamination of alkens / W. Zeng, S. R. Chemler // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129, № 43. P. 12948 12949.

- 79. Kong, W. Regio- and Enantioselective aminofluorination of alkens / W. Kong, P. Feige, T. de Haro, C. Nevado // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52, № 9. P. 2469 2473.
- 80. Márquez-Segovia, I. Intramolecular bromoamination of conjugated N-tosylaminodienes using N-bromosuccinimide. Synthesis of bromoallyl-substituted N-heterocycles and their applications as building blocks / I. Márquez-Segovia, A. Baeza, A. Otero, C. Nájera // Eur. J. Org. Chem. 2013. P. 4962 4970.
- 81. Zhu, Q. Intermolecular anti-Markovnikov hydroamination of unactivated alkenes with sulfonamides enabled by proton-coupled electron tansfer / Q. Zhu, D. E. Graff, R. R. Knowles // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140, № 2. P. 741 747.
- 82. Baldwin, J.E. Rules for ring closure / J. E. Baldwin // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1976. P. 734 736.
- 83. Baldwin, J.E. Rules for ring closure: ring formation by conjugate addition of oxygen nucleophiles / J. E. Baldwin, R. C. Thomas, L. I. Kruse, L. Silberman // J. Org. Chem. 1977. V. 42, № 24. P. 3846 3852.
- 84. Egart, B. Diastereoselective bromocyclization of O-allyl-N-tosylhydroxylamines / B. Egart, D. Lentz, C. Czekelius // J. Org. Chem. 2013. V. 78, № 6. P. 2490 2499.
- 85. Khoder, C.E. Stereoselective synthesis of isoxazolidines via coppercatalyzed alkene diamination / Z. M. Khoder, C. E. Wong, S. R. Chemler // ACS. Catal. 2017. V. 7, № 7. P. 4775 4779.
- 86. Maekawa, T. New type of azacyclization: thermal preparation of 4,6-disubstituted 2-piperidinone from N-sulfonyldienamide and its substituent effect / Y. Maekawa, T. Sakaguchi, H. Tsuchikawa, S. Katsumura // Tetrahedron Lett. − 2012. V. 53, № 7. P. 837 841.
- 87. Cheng, Y.A. An unexpected bromolactamization of olefinic amides using a three-component Co-catalyst system / Y. A. Cheng, W. Z. Yu, Y.-Y. Yeung // J. Org. Chem. 2016. V. 81, № 2. P. 545 552.

- 88. Zhang, G. Catalyst-free aminobromination of alkenes with N-methyl-p-toluenesulfonamide as nitrogen resource / G. Zhang, G. An, J. Zheng, Y. Pan, G. Li // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51, № 6. P. 987 –989.
- 89. Sun, H. Highly regio- and stereoselective synthesis of α-(N-alkyl-N-p-toluenesulfonyl)-β-bromo-ketones via Ni(OAc)₂-catalyzed aminobromination of chalcones / H. Sun, S.-J. Zhi, J.-L. Han, G. Li, Y. Pan // Chemical Biology & Drug Design. 2010. V. 75, № 3. P. 2742 2753.
- 90. Li, H.H. An intermolecular iodoamination of allenamides with sulfonamides mediated by N-iodosuccinimide / H.-H. Li, X.-X. Li, Z.-G. Zhao, C.-B. Lin, T. Ma, C.-Y. Sun, B.-W. Yang, X.-L. Fu // Tetrahedron Lett. − 2016. − V. 57, № 41. − P. 4640 − 4644.
- 91. Panda, N. Ni-catalyzed descylative oxosulfonamidation of vinyl acetate / N. Panda, S. Arpitabala Yadav // Asian J. Org. Chem. 2019. V. 8, № 2. P. 296 300.
- 92. Wen, K. Solvent-controlled Pd(II)-catalyzed aerobic chemoselective intermolecular 1,2-aminooxygenation and 1,2-oxyamination of conjugated dienes for the synthesis of functionalized 1,4-benzoxazines / K. Wen, Z. Wu, B. Huang, Z. Ling, I. D. Gridnev, W. Zhang // Org. Lett. − 2018. − V. 20, № 6. − P. 1608 − 1612.
- 93. Jiao, P.F. Design, synthesis, and preliminary biological evalution of 2,3-dihydro-3-hydroxymethyl-1,4-benzoxazine derivatives / P.-F. Jiao, B.-X. Zhao, W.-W. Wang, Q.-X. He, M.-S. Wan, D.-S. Shin, J.-Y. Miao // Bioorg. Med. Chem. Lett. − 2006. − V. 16, № 11. − P. 2862 − 2867.
- 94. Blattes, E. Novel 2-alkylamino-1,4-benzoxazine derivatives as potent neuriprotective agents: structure-activity relationship studies / E. Blattes, B. Lockhart, P. Lestage, L. Schwendimann, P. Gressens, M.-B. Fleury, M. Largeron // J. Med. Chem. − 2005. − V. 48, № 4. − P. 1282 − 1286.
- 95. Wu, Z. Pd(II)-catalyzed aerobic intermolecular 1,2-diamination of conjugated dienes: a region- and chemoselective [4 + 2] annulation for the

- synthesis of tetrahydroquinoxalines / Z. Wu, K. Wen, J. Zhang, W. Zhang // Org. Lett. -2017. -V. 19, N11. -P. 2813 2816.
- Souto, J.A. Iodine(III)-promoted intermolecular diamination of alkenes / J.
 A. Souto, Y. González, A. Iglesias, D. Zian, A. Lishchynskyi, K. Muñiz // Chem.
 Asian. J. 2012. V. 7, № 5. P. 1103 1111.
- 97. Lishchynskyi, A. An approach to the regioselective diamination of conjugated di- and trienes / A. Lishchynskyi, K. Muñiz // Chem. Eur. J. 2012. V. 18, № 8. P. 2212 2216.
- 98. Cheng, Y.A. Carbamate-catalyzed enantioselective bromolactamization / Y. A. Cheng, W. Z. Yu, Y.-Y. Yeung // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54, № 41. P. 12102 12106.
- 99. Balaji, P.V. Reagent-switch controlled metal-free intermolecular germinal diamination and aminooxygenation of vinyl arenas / P. V. Balaji, S. Chandrasekaran // Tetrahedron. 2016. V. 72, № 8. P. 1095 1104.
- 100. Balaji, P.V. Stereoselective anti-Markovnikov germinal diamination and dioxygenation of vinylarenas mediated by the bromonium ion / P. V. Balaji, S. Chandrasekaran // Eur. J. Org. Chem. 2016. P. 2547 2554.
- Eliott, L.D. 2,2-difunctionalization of alkenes via Pd(II)-catalyzed azawacker reactions / L. D. Elliott, J. W. Wrigglesworth, B. Cox, G. C. Lloyd-Jones, K. I. Booker-Milburn // Org. Lett. 2011. V. 13, № 4. P. 728 731.
- 102. Martínez, C. Copper-mediated 1,4-diamination of 1,3-butadienes / C. Martínez, L. Martínez, J. Kirsch, E. C. Escudero-Adán, E. Martin, K. Muñiz // Eur. J. Org. Chem. 2014. P. 2017 2021.
- 103. Busacca, C.A. A facile synthesis of 4-aryl-2,3-dihydropyrroles / C. A. Busacca, Y. Dong // Tetrahedron Lett. 1996. V. 116, № 23. P. 3947 3950.
- 104. Minakata, S. Introduction of an N1 unit to monoenes or 1,6-dienes using chloramine-T-silver nitrate: a new route to aziridines or bicyclic pyrrolldines / S. Minakata, D. Kano, R. Fukuoka, Y. Oderaotoshi, M. Komatsu // Heterocycles. 2003. V. 60. P. 289 298.

- 105. Wu, T. Palladium-catalyzed intramolecular aminofluorination of unactivated alkenes / T. Wu, G. Yin, G. Liu // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131, № 45. P. 16354 16355.
- 106. Cheng, Y.A. Carbamate-catalyzed enantioselective bromolactamization / Y. A. Cheng, W. Z. Yu, Y.-Y. Yeung // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54, № 41. P. 12102 12106.
- 107. Broggini, G. Intra-intermolecular palladium-catalyzed domino reactions of glycine allylamides for the synthesis of diversely functionalized piperazinones / G. Broggini, E. M. Beccalli, T. Borelli, F. Brusa, S. Gazzola, A. Mazza // Eur. J. Org. Chem. 2015. P. 4261 4268.
- 108. Sherman, E. S. Copper(II) acetate promoted oxidative cyclization of arylsulfonyl-o-allylanilines / E. S. Sherman, S. R. Chemler, T. B. Tan, O. Gerlits // Org. Lett. 2016. V. 6, № 10. P. 1573 1575.
- 109. Shainyan, B. A. Formation of unexpected products in the attempted aziridination of styrene with trifluoromethanesulfonyl nitrene / B. A. Shainyan, M. Y. Moskalik, I. Starke, U. Schilde // Tetrahedron. − 2010. − V. 66, № 43. − P. 8383 − 8386.
- 110. Москалик, М. Ю. Образование 2,6-дифенил-1,4-бис(трифторметансульфонил)пиперазина в реакции стирола с трифторметансульфонилнитреном / М. Ю. Москалик, Б.А. Шаинян // ЖОрX. 2011. T. 47, № 4. C. 565 568.
- 111. Шаинян, Б. А. Реакции окислительного присоединения трифторметансульфонамида к винилциклогексану и п-хлорстиролу / Б. А. Шаинян, М. Ю. Москалик, В. В. Астахова // ЖОрХ. 2012. Т. 48, № 7. С. 923 928.
- 112. Bergeron, R. J. The application of N-phenyltriflamide to the synthesis of deoxyaspergillic acid / R. J. Bergeron, P. G. Hoffman // J. Org. Chem. 1980. V. 45, № 1. P. 163 165.

- 113. Bergeron, R. J. Application of N-phenyltrifluoromethanesulfonamides to the synthesis of pyrazines / R. J. Bergeron, P. G. Hoffman // J. Org. Chem. 1980. V. 45, № 1. P. 161 163.
- 114. Шаинян, Б. А. Взаимодействие N-фенилтрифламида с 1,2дибромэтаном и пропаргилбромидом. Неожиданное расщепление связей С-С и С-N / Б. А. Шаинян, Ю. С. Данилевич // ЖОрХ. – 2016. – Т. 52, № 8. – С. 1122 – 1127.
- 115. Москалик, М. Ю. Взаимодействие трифторметансульфонамида с алкенами и циклоокта-1,5-диеном в окислительных условиях. Прямая сборка 9-гетеробицикло[4.2.1]нонанов / М. Ю. Москалик, Б. А. Шаинян, U. Schilde // ЖОрХ. 2011. Т. 47, № 9. С. 1255 1260.
- 116. Astakhova, V. V. Iodotriflamdation vs. electrophilic aromatic iodination in the reaction of N-phenyltriflamide with alkenes / V. V. Astakhova, M. Y. Moskalik, A. S. Ganin, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // ChemistrySelect. 2018. V. 3, № 21. P. 5960 5964.
- 117. Shainyan, B. A. Oxidative addition/cycloaddition of arenesulfonamides and triflamide to N-allyltriflamide and N, N-diallyltriflamide / B. A. Shainyan, V. V. Astakhova, A. S. Ganin, M. Y. Moskalik, I. V. Sterkhova // RSC. Adv. − 2017. − V. 62, № 7. − P. 38951 − 38955.
- 118. Petrik, V. N. N-Bis(methylthio)methylene-trifluoromethanesulfonylamide $CF_3SO_2N=C(SCH3)_2$: new reagent for the preparation of N-trifluoromethylsulfonylimino carbonic and thiocarbonic acids derivatives / V. N. Petrik, N. V. Kondratenko, L. M. Yagupolskii // J. Fluorine. Chem. 2003. V. 124, $N \ge 2$. P. 151 158.
- 119. Москалик, М. Ю. Взаимодействие N,N'-бис(трифторметансульфонамидо)метана со стиролом в окислительных условиях / М. Ю. Москалик, В. В. Астахова, А. С. Ганин, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. 2019. Т. 55, № 5. С. 809 812.
- 120. Шаинян, Б. А. N-метил-N-(2-фенилэтенил)трифторметансульфонамид / Б. А. Шаинян, И. В. Ушакова // ЖОрХ. 2012. Т. 48, № 1. С. 145 146.

- 121. Шаинян, Б. А. Высоконепредельные производные трифторметансульфонамида / Б. А. Шаинян, Ю. С. Данилевич // ЖОрХ. 2015. Т. 51, № 5. С. 623 626.
- 122. Москалик, М. Ю. Взаимодействие трифторметансульфонамида с гетеродиенами в окислительных условиях / М. Ю. Москалик, В. В. Астахова, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. 2013. Т. 49, № 11. С. 1592 1596.
- 123. Москалик, М. Ю. Необычное взаимодействие трифторметансульфонамида с диаллилсульфидом / М. Ю. Москалик, В. В. Астахова, Б. А. Шаинян // ЖОрХ. 2013. Т. 49, № 5. С. 778 779.
- 124. Шаинян, Б. А. N-пропаргилтрифторметансульфонамид / Б. А. Шаинян, Ю. С. Данилевич // ЖОрХ. 2014. Т. 50, № 5. С. 757 758.
- 125. Zhang, W. Enantioselective intermolecular bromoesterification of allylic sulfonamides / W. Zhang, N. Liu, C. M. Schienebeck, X. Zhou, I. I. Izhar, I. A. Guzei, W. Tang // Chem. Sci. − 2013. − V. 4, № 6. − P. 2652 − 2656.
- 126. Шаинян, Б. А. N,N'-гекса-2,4-диин-1,6-диилбис(трифторметансульфонамид) / Б. А. Шаинян, И. В. Ушакова // ЖОрХ. 2014. Т. 50, № 12. С. 1852 1853.
- 127. Шаинян, Б. А. Гомо- и гетеросочетание Глейзера с участием ацетиленовых производных трифторметансульфонамида / Б. А. Шаинян, И. В. Ушакова // ЖОрХ. 2016. Т. 52, № 2. С. 210 213.
- 128. Shainyan, B. A. The structure and proton affinity of N-benzyl-N-(allenyl)trifluoromethanesulfonamide: FT-IR, DFT and ab *initio* study, NBO analysis / B. A. Shainyan, N. N. Chipanina, L. P. Oznobikhina, Yu. S. Danilevich // J. Phys. Org. Chem. 2013. V. 26, № 8. P. 653 658.
- 129. Шаинян, Б. А. Синтез и бромирование/дегидробромирование N,N-диаллилтрифторметансульфонамида / Б. А. Шаинян, Ю. С. Данилевич, И. А. Ушаков // ЖОрХ. 2016. Т. 52, № 12. С. 1738 1742.
- 130. Шаинян, Б. А. Бромирование высоконепредельных производных трифторметансульфонамида / Б. А. Шаинян, И. В. Ушакова, Ю. С. Данилевич // ЖОрХ. -2015. Т. 51, № 7. С. 952-956.

- Шаинян, Б. А. Циклизация N-пропаргилтрифламидов в N-гидроксиметил-1,2,3-триазолы / Б. А. Шаинян, В. И. Мещеряков, И. В. Стерхова // ЖОрХ. 2016. Т. 52, № 7. С. 1037 1040.
- 132. Shainyan, B. A. Acid-base properties and supramolecular structure of N-[(hydroxymethyl)triazolyl]triflamides: DFT, ab initio, and FTIR study / B. A. Shainyan, N. N. Chipanina, L. P. Oznobikhina, V. I. Meshcheryakov // J. Phys. Org. Chem. − 2013. − V. 30, № 5. − P. e3623.
- 133. Shainyan, B. A. Unsaturated derivatives of trifluoromethanesulfonamide / B. A. Shainyan // Eur. J. Org. Chem. 2018. № 27-28. P. 3594 3608.
- 134. Liu, X. Metal-free chloroamidation of indoles with sulfonamides and NaClO / X. Liu, K. Tong, A. H. Zhang, R. X. Tan, S. Yu // Org. Chem. Front. 2017. V. 4, № 7. P. 1354 1357.
- 135. Minakata, S. Practical and convenient synthesis of N-heterocycles: stereoselective cyclization of N-alkenylamides with t-BuOI under neutral conditions / S. Minakata, Y. Morino, Y. Oderaotoshi, M. Komatsu // Org. Lett. − 2006. − V. 8, № 15. − P. 3335 − 3337.
- 136. Tsutsui, A. 1,5-Diazacyclooctanes, as exclusive oxidative polyamine metabolites, inhibit amyloid-β(1-40) fibrillization / A. Tsutsui, T. Zako, T. Bu, Y. Yamaguchi, M. Maeda, K. Tanaka // Adv. Sci. 2016. V. 3, № 10. P. 1600082.
- 137. Pradipta, A. R. Microfluidic mixing of polyamine with acrolein enables the detection of the [4+4] polymerization of intermediary unsaturated imines: the properties of a cytotoxic 1,5-diazacyclooctane hydrogel / A. R. Pradipta, A. Tsutsui, A. Ogura, S. Hanashima, Y. Yamaguchi, A. Kurbangalieva, K. Tanaka // Synlett. − 2014. − V. 25, № 17. − P. 2442 − 2446.
- 138. Reyx, D. Spectroscopic characterization of 1,5-diphenyl-3,7-dihydroxy-1,5-diazacyclooctane—(8C ring compound) formed in N,N-diglycidylanaline/aniline curing systems / D. Reyx, B. Costes, L. Matějka, K. Dušek // Polym. Bull. 1988. V. 19. P. 269 274.

- 139. Pradipta, A. R. Synthesis of 3,7,9- and 2,6,9-triazabicyclo[3.3.1]nonane derivatives / A. R. Pradipta, K. Tanaka // Heterocycles. 2013. V. 87, № 10. P. 2001 2014.
- 140. Moskalik, M. Y. Oxidative addition of trifluoromethanesulfonamide to cycloalkadienes / M. Y. Moskalik, B. A. Shainyan, V. V. Astakhova, U. Schilde // Tetrahedron. 2013. V. 69, № 2. P. 705 711.
- 141. Shainyan, B. A. Oxidative addition of trifluoroacetamide to alkenes, 2, 5-dimethylhexa-2, 4-diene and conjugated cyclic dienes / B.A. Shainyan, M. Yu. Moskalik, V. V. Astakhova, I. V. Sterkhova, I. A. Ushakov // Tetrahedron. 2015. V. 71, № 45. P. 8669 8675.
- 142. Astakhova, V. V. Stereochemistry and mechanism of oxidative 1, 4-addition of trifluoroacetamide to 2,3-dimethylbuta-1, 3-diene / V.V. Astakhova, M.Yu. Moskalik, I.V. Sterkhova, B.A. Shainyan, // Mendeleev Commun. − 2017. − V. 27, № 3. − P. 293 − 295.
- 143. Астахова, В. В. Взаимодействие N-аллилтрифламида и N,N-диаллилтрифламида с амидами карбоновых кислот в окислительных условиях / В. В. Астахова, М. Ю. Москалик, А. С. Ганин, Б. А. Шаинян// ЖОрX. 2018. T. 54, No 6. C. 855 859.
- 144. Москалик, М. Ю. Взаимодействие трифторметансульфонамида с гетеродиенами в окислительных условиях / М.Ю. Москалик, В.В. Астахова, Б.А. Шаинян // ЖОрХ.— 2013.— Т. 49, № 11.— С. 1592-1596.
- 145. Москалик, М.Ю. Необычное взаимодействие трифторметансульфонамида с диаллилсульфидом / М.Ю. Москалик, В.В. Астахова, Б.А. Шаинян // ЖОрХ. 2013. Т. 49, № 5. С. 778-779.
- Astakhova, V. V. Solvent interception, heterocyclization and desilylation upon NBS-induced sulfamidation of trimethyl(vinyl)silane / V. V. Astakhova, M. Y. Moskalik, B. A. Shainyan // Org. Biomol. Chem. 2019. V. 17, № 3. P. 7927 7937.
- 147. Astakhova, V. V. Oxidative sulfamidation of vinyl silanes: a route to diverse silylated N-Heterocycles / V. V. Astakhova, B. A. Shainyan, M. Y.

- Moskalik, I. V. Sterkhova // Tetrahedron. 2019. V. 75, № 33. P. 4531 4541.
- 148. Martínez, C. Regioselective intermolecular diamination and aminooxygenation of alkenes with saccharin / C. Martínez, E. G. Pérez, Á. Iglesias, E. C. Escudero-Adán, K. Muñiz // Org. Lett. − 2016. − V. 18, № 12. − P. 2998 − 3001.
- Muñiz, K. Intermolecular regioselective 1,2-diamination of allylic ethers /
 K. Muñiz, J. Kirsch, P. Chávez // Adv. Synth. Catal. 2016. V. 353, № 5. P. 689 694.
- 150. Martínez, C. Defined palladium–phthalimidato catalysts for improved oxidative amination / C. Martínez, K. Muñiz // Chem. Eur. J. 2016. V. 22, № 22. P. 7367 7370.
- Huang, G.-H. Cooperative effect of two metals: CoPd(OAc)₄-catalyzed C-H amination and aziridination / G.-H. Huang, J.-M. Li, J.-J. Huang, J.-D. Lin, G. J. Chuang // Chem. Eur. J. 2014. V. 20, № 18. P. 5240 5243.
- 152. Alexanian, E. J. Palladium-catalyzed ring-forming aminoacetoxylation of alkenes / E. J. Alexanian, C. Lee, E. J. Sorensen // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127, № 21. P. 7690 7691.
- 153. Frogneux, X. Radical-initiated dismutation of hydrosiloxanes by catalytic potassium-graphite / X. Frogneux, A. Pesesse, S. Delacroix, F. Ribot, S. Carenco // Chem. Cat. Chem. 2019. V. 11, № 16. P. 3781 3785.
- 154. Ganin A. S. Heterocyclization and solvent interception upon oxidative triflamidation of allyl ethers, amines and silanes / A. S. Ganin, M. Yu. Moskalik, V. V. Astakova, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // Tetrahedron. 2020 V. 76, № 33. P. 131374.
- 155. Chipanina, N. N. New oxyalkyl derivatives of trifluoromethanesulfonamide. Dynamic rivalry between different types of chain and cyclic associates in different phase states / N. N. Chipanina, L. P. Oznobikhina, I. V. Sterkhova, A. S. Ganin, B. A. Shainyan // J. Mol. Struct. 2020 V. 1219 P. 128534.